

Kreuzkonjugierte π -Elektronensysteme -

auf dem Weg zum Ur-Indigo

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Şeref Yıldızhan

aus Peine

1. Referent: Prof. Dr. Dr. h.c. H. Hopf

2. Referent: Prof. Dr. S. Schulz

eingereicht am: 27.02.2006

mündliche Prüfung (Disputation) am: 21.06.2006

Druckjahr 2006

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2000 bis Januar 2006 am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig unter der Leitung von Prof. Dr. Dr. h. c. H. Hopf angefertigt.

Meinem sehr geehrten Lehrer Professor H. Hopf danke ich herzlich für das Zustandekommen dieser vorliegenden Arbeit.

Des weiteren danke ich allen, die meine Arbeit durch Rat und Tat unterstützt haben:

Herrn Prof. Dr. P. G. Jones für die Röntgenstrukturanalysen,

Frau P. Holba-Schulz für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren,

Frau K. Kadhim für die Aufnahme der IR- bzw. UV/Vis-Spektren,

Frau D. Döring, Herrn Dr. H.-M. Schiebel, Herrn Dr. L. Witte, Herrn Dr. T. Beuerle und Herrn Dr. U. Papke für die Aufnahme der Massenspektren und GC-MS-Spektren. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. T. Beuerle für die gute Kooperation zu Fragen der gaschromatographischen Analyse,

Allen ehemaligen und momentanen Mitarbeitern des Arbeitskreises Hopf danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft und zahlreiche Anregungen. Für die gewissenhafte Durchsicht dieser Arbeit bin ich Frau Dipl.-Chem. S. Yıldızhan und Herrn Dr. M. Betz zu Dank verpflichtet. Sowie alle, die ich hier vergessen habe,

Dem Land Niedersachsen danke ich für die Finanzierung dieser Arbeit.

*Meinem Vater Mehmet Yıldızhan
und
meiner Mutter Cemile Yıldızhan*

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Allgemeiner Teil zu den Dendralenen	4
2.1	Synthese von [3]- (9) und [4]Dendralen (10)	12
2.2	Freisetzung von [3]- (9) und [4]Dendralen (10)	15
2.2.1	Allgemeine Bemerkungen zur Chemie von 1,2,6,7-tetrasubstituierten Naphthalinen	21
2.2.2	Synthese von 1,2,6,7-Tetrakis(brommethyl)naphthalin (69)	
	und verwandte Systeme	24
2.2.3	Möglichkeiten zur Generierung <i>o</i> -chinoider Intermediate	27
3.	Auf dem Weg zum Ur-Indigo	35
3.1	Allgemeine Überlegungen zur Synthese des Ur-Indigos	36
3.2	Durchführung der 1. Syntheseroute	37
3.2.1	Die McMurry-Reaktion von 100	41
3.3	Durchführung der 2. Syntheseroute	46
3.4	Durchführung der 3. Syntheseroute	50
3.4.1	Synthese der Ausgangsverbindungen	51
3.5	Vorstellung der 4. Syntheseroute	52
3.5.1	Durchführung der 4. Syntheseroute	53
3.5.1.1	Cope-Umlagerung von 2,3-Dihydro-2-(2,3-dihydro-1-methylen-1 <i>H</i> -inden-2yl)- 1-methylen-1 <i>H</i> -inden (91) zu 1,2-Bis(3-indenyl)ethan (122)	56
3.5.2	Beurteilung der 4. Syntheseroute	59
3.5.3	Eigenschaften und Untersuchung der Reaktivität	
	von 1,2-Bis(3-indenyl)ethan (121)	60
3.6	Vorstellung des 5. Syntheseroute	64
3.6.1	Chemische Eigenschaften von 1,3,1',3'-Tetrahydro-[2,2']biindenyliden (141)	66
3.7	Vorstellung der 6. Syntheseroute	68
3.8	Vorstellung der 7. Syntheseroute	70
3.8.1	Durchführung der 7. Syntheseroute	72
3.9	Auswertung der Ergebnisse zum Ur-Indigo	75
4.	Zusammenfassung	78
5.	Experimenteller Teil	83
5.1	Arbeitsmittel, Geräte	83

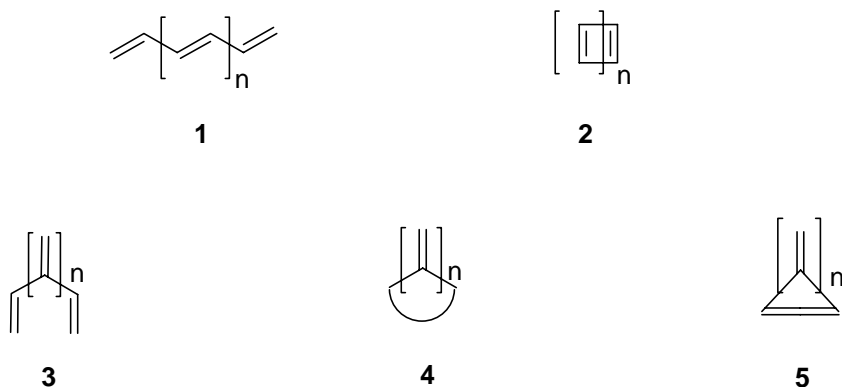
5.2	Beschreibung der Versuche.....	85
5.2.1	3,4-Dibromtetrahydrothiophen-1,1-dioxid (55)	85
5.2.2	3-(Toluol-4-sulfonyl)-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (56)..... und 3-(Toluol-4-sulfonyl)-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (57).....	86
5.2.3	3-Tributylstannyl-2,5-dihydrothiophen 1,1-dioxid (26).....	86
5.2.4	3-Iod-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (27).....	87
5.2.5	3-Vinyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (20).....	88
5.2.6	2,5,2',5'-Tetrahydro-[3,3']bithiophenyl-1,1,1',1'-tetraoxid (28)	89
5.2.7	Apparatur zur Feisetzung der Dendralene.....	90
5.2.7.1	[3]Dendralen (3-Methylenpenta-1,4-dien) (9)	91
5.2.7.2	[4]Dendralen (3,4-Dimthylenhexa-1,5-dien) (10).....	92
5.2.8	4-Vinyl-1,4-cyclohexadien-1,2-dicarbonsäuredimethylester (44)	92
5.2.9	3,5,8,8a-Tetrahydronaphthalin-1,2,6,7-tetracarbonsäuretetramethylester (44).....	92
5.2.10	Naphthalin-1,2,6,7-tetracarbonsäuretetramethylester (46).....	93
5.2.11	1,2,6,7-Tetrakis(hydroxymethyl)naphthalin (72).....	94
5.2.12	1,2,6,7-Tetrakis(brommethyl)naphthalin (69).....	95
5.2.13	1,3,7,9-Tetrahydro-2,8-dithiadicyclopenta[<i>a,g</i>]naphthalin (73)	96
5.2.14	1,3,7,9-Tetrahydro-2,8-dithiadicyclopenta[<i>a,g</i>]naphthalin-2,2,8,8- tetraoxid (71)	97
5.2.15	1,2,3,4,8,9,10,11-Octahydrobenzo[<i>a</i>]anthracen-2,3,9,10- tetracarbonsäuredianhydrid (72)	98
5.2.16	1,2,3,4,8,9,10,11-Octahydrobenzo[<i>a</i>]anthracen-2,3,9,10- tetracarbonsäuretetramethylester (86)	99
5.2.17	Benzo[<i>a</i>]anthracen-2,3,9,10-tetracarbonsäuretetramethylester (87).....	100
5.2.18	Bicyclohexyl-3,6,3',6'-tetraen-3,4,3',4'-tetracarbonsäureteramethylester (59)	101
5.2.19	1,4,5,8,8a,10a-Hexahydrophenanthren-2,3,6,7,9,10-hexacarbonsäure- hexamethylester (60)	102
5.2.20	Phenanthren-2,3,6,7,9,10-hexacarbonsäurehexamethylester (61).....	103
5.2.21	2,3,2',3'-Tetrahydro-[2,2']biindenyl-1,1'-dion (109).....	104
5.2.22	3 <i>H</i> ,3' <i>H</i> -[2,2']Biindenyliden-1,1'-dion (90).....	105
5.2.23	1,3,1',3'-Tetrahydro-[2,2']biindenyliden (141)	105
5.2.24	2-(2,3-Dihydro-1 <i>H</i> -inden-3-yl)-1 <i>H</i> -inden (145)	106
5.2.25	6-Bromindan-1-on (147)	107
5.2.26	4-Bromindan-1-on (148)	108

5.2.27	6- <i>n</i> -Butylindan-1-on (149)	109
5.2.28	1,2-Epoxyindan (93).....	110
5.2.29	1-Methylenindan-2-ol (94).....	111
5.2.30	1,2-Bis(3-indenyl)ethan (122).....	112
5.2.31	1-Inden-2-ylpyrrolidin (119).....	113
5.2.32	1-Methylinden (163)	114
5.2.33	1-Methylindan-2-on (117)	114
5.2.34	1-Isopropylidenindan-2-on (100)	115
5.2.35	5,5,11,11-Tetramethyl-5,6,11,12-tetrahydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren (97).....	116
5.2.36	8,8-Dimethylbenzofulven (142).....	118
5.2.37	4-Chlor-2,2-dimethylpent-4-encarbonsäuremethylester (155).....	118
5.2.38	5-Chlor-2,3,3-trimethylhex-5-en-2-ol (154)	119
5.2.39	3,3,4,4-Tetramethylcyclopentanon (153).....	120
5.2.40	Dispiro[inden-1,1'-cyclohexan-4',1''- <i>syn</i> -inden] (137)	121
	und Dispiro[inden-1,1'-cyclohexan-4',1''- <i>anti</i> -inden] (136)	122
6.	Röntgenstrukturanalytische Daten	122
6. 1	3-Vinyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (20).....	122
6. 2	1,3,1',3'-Tetrahydro-[2,2']biindenyliden (141)	124
6. 3	1-Isopropylidenindan-2-on (100)	126
6. 4	5,5,11,11-Tetramethyl-4b,5,5a,6,10,11,11a,12-octahydroindeno-..... [1,2- <i>b</i>]fluoren (101).....	131
6. 5	1,2-Bis(3-indenyl)ethan (122).....	134
6. 6	Dispiro[inden-1,1'-cyclohexan-4',1''- <i>syn</i> -inden] (137)	136
6. 7	Dispiro[inden-1,1'-cyclohexan-4',1''- <i>anti</i> -inden] (136)	144
	LITERATURVERZEICHNIS	147

1. Einleitung und Problemstellung

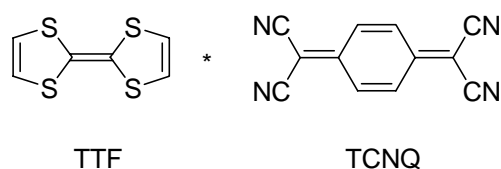
Nach weit über hundertjähriger wissenschaftlicher Beschäftigung mit Kohlenwasserstoffen sollte man meinen, dass alles über diese Bausteine der Organischen Chemie bekannt ist. Trotzdem ist die Variationsbreite wie Kohlenstoff und Wasserstoff miteinander verknüpft werden können, unerschöpflich.

Neben der linearen und cyclischen Konjugation **1** und **2**, existiert eine dritte Art von Wechselwirkung zwischen Einheiten in ungesättigten organischen Molekülen, die Kreuzkonjugation.^[1] Im Gegensatz zur linearen bzw. cyclischen Konjugation liegen zur Kreuzkonjugation deutlich weniger Erkenntnisse über ihre chemischen und elektronischen Eigenschaften vor. Verglichen mit der praktischen Bedeutung der π -Systeme **1** und **2** spielen kreuzkonjugierte Systeme bisher nur als Nischenprodukte eine Rolle.^[2]



Das Interesse an kreuzkonjugierten Molekülen hat unterschiedliche Motive. Ist die Kreuzkonjugation acyclisch wie in **3** bezeichnet man diese einfachste Art der kreuzkonjugierten Verbindungen als Dendralene. Liegen cyclische Systeme wie in **4** vor, werden solche Systeme als Radialene bezeichnet. Einen speziellen Typ der Kreuzkonjugation findet man bei fulvenoiden Systemen **5**, obwohl es sich hierbei streng genommen nicht um kreuzkonjugierte Moleküle handelt. Definitionsgemäß liegt Kreuzkonjugation nämlich dann vor, wenn, wie gut in **3** zu erkennen ist, zwei π -Elektronensysteme mit einem dritten wechselwirken, ohne dass es zu einer direkten Wechselwirkung aller π -Untereinheiten miteinander kommt.

Für den präparativen Chemiker bieten sich Dendralene (**3**) vor allen Dingen als Edukte für Mehrfachadditionen vom Diels-Alder-Typ an. Damit können im Prinzip große Kohlenwasserstoffgrundkörper effizient aufgebaut werden.^[1,2,3] Für Theoretiker sind kreuzkonjugierte Verbindungen potentielle Kandidaten mit interessanten Eigenschaften für neuartige Materialien.^[4]

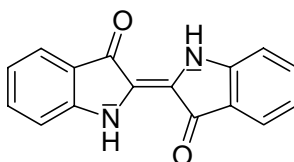


6

Nicht nur in der Theorie, auch in der Praxis löste der kreuzkonjugierte TTF·TCNQ-Komplex (Tetrathiafulvalen·Tetracyanoquinodimethan) (**6**) eine stürmische Entwicklung auf dem Feld der Organischen Metalle oder Leiter aus.^[5] Hier handelt es sich um einen Charge-Transfer Komplex, dessen Leitfähigkeit in der Größenordnung der des Kupfers liegt.

Das Phänomen der Kreuzkonjugation ist auch in der Natur weit verbreitet, wobei auch Heteroatome teilhaben können.

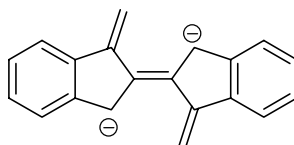
Zu den prominentesten Vertretern zählen hierzu sicherlich die indigoiden Farbstoffe, die alle von Indigo (**7**) selbst abgeleitet sind.



7

Seit den Arbeiten von A. v. Baeyers 1883 ist es bis heute nicht gelungen, den Grund für die tiefe Farbe des Systems **7** zu begründen. Zahlreiche Theorien und Modelle sind bis heute aufgestellt worden.^[6] Die Struktur des Indigomoleküls **7** wirft die Frage auf, wieso ein relativ kleines Molekül aus nur 20 Gerüstatomen so stabil, schwerlöslich und hochschmelzend ist und wieso es mit nur 22 π -Elektronen (inklusive der einsamen Elektronenpaare am Stickstoff) eine derartig langwellige Lichtabsorption zeigt. Das wesentliche Problem ist dabei, ob für diese Eigenschaften, insbesondere die tiefe Farbigkeit, das gesamte Molekülgerüst notwendig ist oder nicht. Zur Klärung dieser Frage wurden spektroskopische Untersuchungen und zahlreiche

quantenmechanische Berechnungen durchgeführt.^[7] Um die Rechnung zu vereinfachen, wurde dabei mit der sogenannten Kohlenstoff-Näherung gerechnet. Daher wurde das als Substanz noch nicht bekannte, dem Indigo **7** analoge isoelektronische Gerüst aus Kohlenstoffatomen mit 22 π -Elektronen behandelt, der Ur-Indigo **8**.



8

Trotz dieser Vereinfachungen liefert die Berechnung ein qualitativ richtiges Bild der charakteristischen indigoiden Eigenschaften. Sie ergibt einen geringen Energieunterschied zwischen dem Grundzustand und dem 1. angeregten Zustand des Indigogerüsts. In zweiter Näherung wurde das gleiche Gerüst nochmals, aber unter Berücksichtigung besonderer Heteroatomparameter berechnet. Dabei ergibt sich für den Indigo eine verbesserte Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (Lichtabsorption, IR-Frequenzen und Bindungslängen), doch bleibt für den Gerüsttyp das schon in der Kohlenstoffnäherung gewonnene Bild und der Gang der Eigenschaften im Prinzip erhalten.

Dementsprechend ist der Einfluss der Heteroatome nur ein sekundärer, wenn auch schwerwiegender Effekt. Entscheidende Voraussetzung für das Auftreten der typischen indigoiden Eigenschaften ist die besondere Form des π -Elektronengerüsts.^[8]

Da der Ur-Indigo **8** bis heute nicht bekannt ist, ist ein Vergleich der experimentellen Daten mit den theoretischen Werten bisher nicht verwirklicht. Es ist deshalb wünschenswert, die Synthese dieser Verbindung anzustreben. Ziel dieser Arbeit war deshalb die erstmalige Synthese von **8** oder wenigstens erste Schritte zu dieser wichtigen Modellverbindung zurück zu legen.

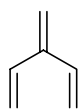
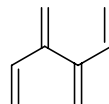
Aufgrund der nahen Verwandtschaft einer solchen Verbindung zu den Fulvenen ist eine relativ geringe Stabilität zu erwarten, was zu Schwierigkeiten bei der Synthese führen könnte. Dennoch erscheint eine Synthese nicht aussichtslos. Die Bestätigung der theoretischen Überlegungen durch das Experiment würde für die allgemeine Theorie der organischen Farbstoffe bedeuten, dass deren Eigenschaften nicht nur, wie bisher überwiegend angenommen, von der speziellen Natur des Chromophors, sondern dass die Gestalt des

molekularen π -Elektronen-Systems von wesentlich stärkerem Einfluss ist als man bisher annimmt.

Der erste Teil dieser Arbeit behandelt die Synthese der beiden einfachsten Vertreter der kreuzkonjugierten Verbindungen. Es soll ihr chemisches Potential für die organische Synthese untersucht werden, besonders bei diendtransmissiven Diels-Alder-Additionen.^[3] Die Produkte stellen interessante neue Verbindungen dar, die vermutlich in vielfältiger Weise weiterverarbeitet werden können.

1. Allgemeiner Teil zu den Dendralenen

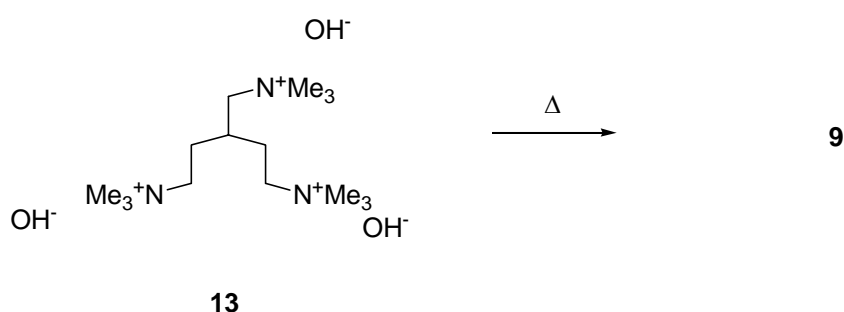
Von allen Klassen konjugierter Polyene wurde den Dendralenen (**3**) (*griech.: Baum*) erst in den allerletzten Jahren Aufmerksamkeit zuteil. Diese Verbindungen zeichnen sich durch eine acyclische Polyolefinstruktur aus, in der sowohl der ungesättigte Charakter als auch die Kreuzkonjugation maximal ausgeprägt sind. Der Trivialname von 3-Methylenpenta-1,4-dien (**9**) lautet [3]Dendralen. Durch Austausch des nichtterminalen Wasserstoffatoms mit einer Vinylgruppe, wird das nächst höhere Homologe, [4]Dendralen (3,4-Dimethylenhexa-1,5-dien, **10**), erhalten. Die höheren Mitglieder der Familie können in gleicher Weise abgeleitet werden.^[1]

**9****10**

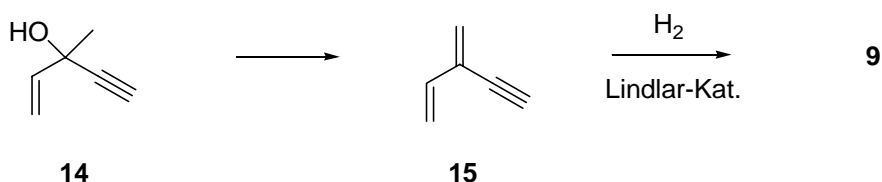
Die erste Synthese der einfachsten kreuzkonjugierten Verbindung wurde von Bailey und Blomquist getrennt voneinander im Jahre 1955 realisiert.^[9] Allerdings waren methylsubstituierte Dendralene bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts beschrieben worden.^[10]



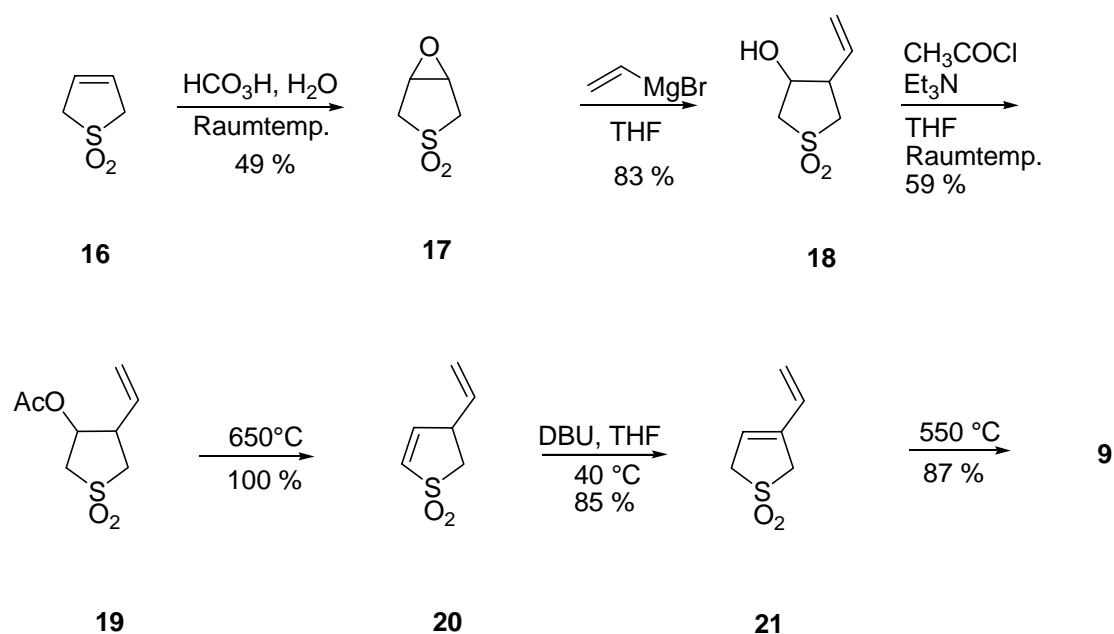
Beiden Zugängen sind eine Esterpyrolyse, die des Diacetats (**11**) bzw. des Triacetats (**12**), gemeinsam. Bailey erreichte unter den Bedingungen einer Blitz-Vakuum Pyrolyse bei 540 °C eine Ausbeute von 43%. Lange Zeit bildeten diese beiden Routen die einzige Möglichkeit, um das [3]Dendralen (**9**) herzustellen,^[9] bis an Stelle einer Esterpyrolyse auch eine Hofmann-Eliminierung eingesetzt wurde.^[11]



Eine weitere interessante Möglichkeiten für die Freisetzung dieser reaktiven Spezies bildet die Hydrierung von 2-Ethynylbutadien (**15**), welches sich durch Dehydratisierung von 3-Methylpent-1-en-4-in-3-ol (**14**) gewinnen läßt.^[12,13]



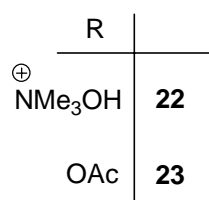
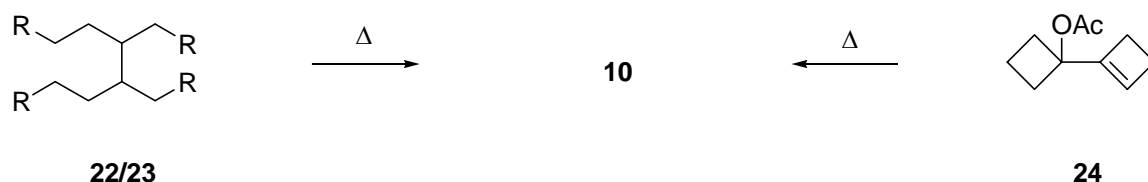
Obwohl auf dem ersten Blick attraktiv, handelt es sich bei den vorgestellten Reaktionen dennoch eher um Bildungsweisen als um präparativ nutzbare Methoden. Die Vorstufen sind nicht immer leicht zugänglich und handhabbar, die eigentlichen Reaktionsbedingungen sind mehrheitlich „hart“. Am effektivsten und deshalb auch für die präparative Chemie am interessantesten erwies sich ein von Cadogan und Gosny et al. entwickelte Synthese eines maskierten [3]Dendralens **21** (*Schema 1*).^[14] Als Vorstufe dient hier ein Sulfolenderivat **21**, das durch cheletrope Zersetzung in SO₂ und das Zielmolekül **9** zerfällt. Durch die Maskierung wird die Handhabung und das Arbeiten mit dieser reaktiven und polymerisationsfreudigen Verbindung und deren Vorstufen deutlich erleichtert. Am Anfang der Reaktionssequenz wird übrigens gleichfalls von einer maskierten Verbindung ausgegangen, dem Butadiensulfon (**16**), einem „versteckten“ 1,3-Butadien.



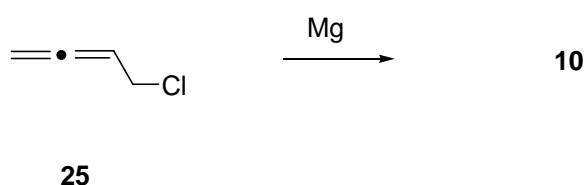
Schema 1: Synthese zur Herstellung von 3-Methylenpenta-1,4-dien (**9**) nach Cadogan.^[14]

Die Autoren berichten in ihrer Arbeit von einer Gesamtausbeute von **21** von 20 % ausgehend von 2,5-Dihydrothiophen-1,1-dioxid (**16**). Trotz des recht langen Weges scheint es sinnvoll, die Cadoganschen Arbeiten nachzuvollziehen. Über vier Standardreaktionen **17** \rightarrow **18** \rightarrow **19** konnten Cadogan et al. das Acetat **19** herstellen. Nach Durchführung einer Acetatpyrolyse erhielten sie das Sulfon **20**. Behandelt man die Verbindung mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), so isomerisiert sie zum konjugierten Sulfon **21**, dessen abschließende Pyrolyse dann erwartungsgemäß Verbindung **9** liefert.

Für die Synthese der nächst höheren Vinylogen, [4]Dendralen (**10**), ist die Situation schwieriger.

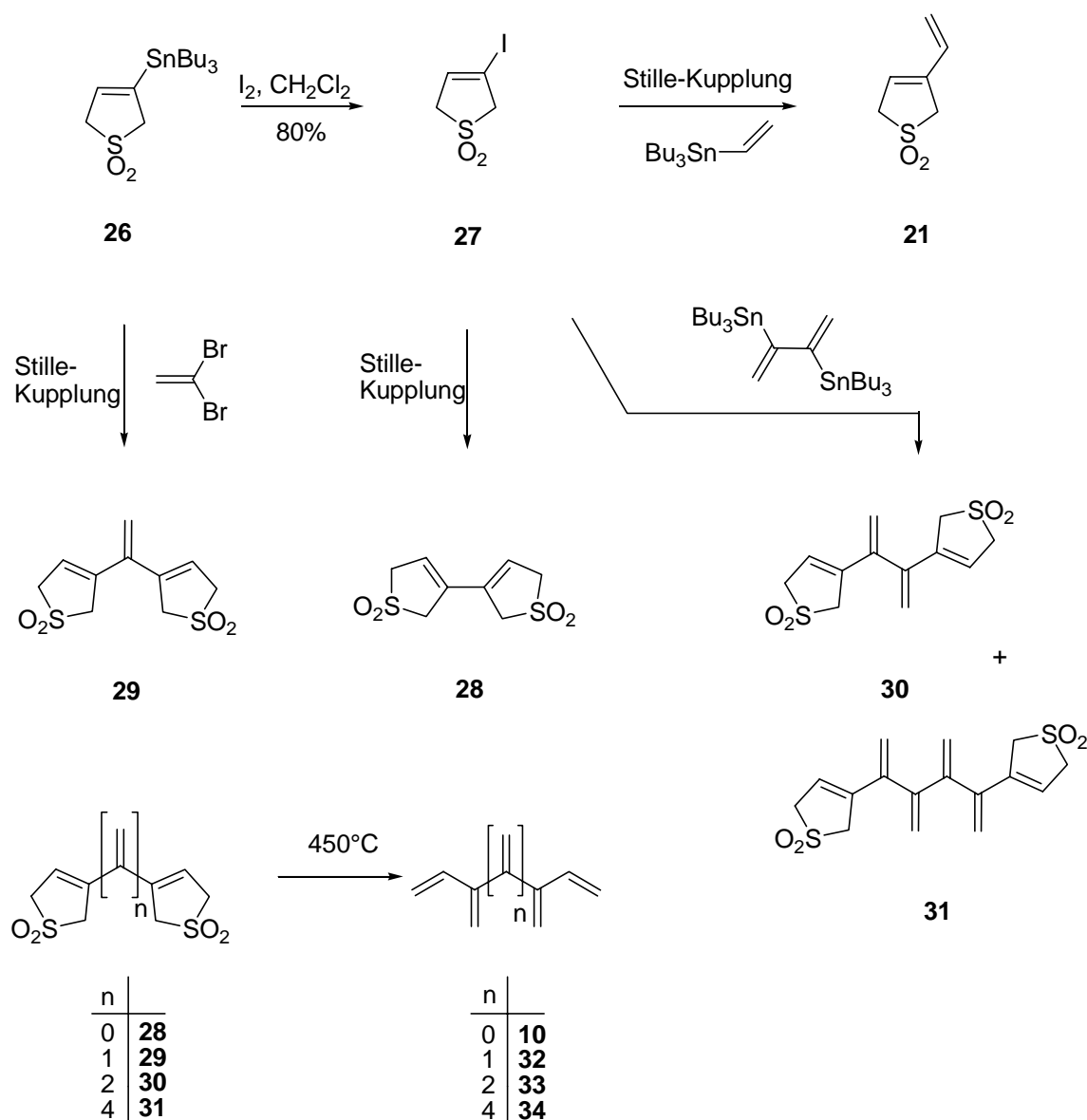


Die Methoden zur Herstellung von **10** sind denen des [3]Dendralens (**9**) sehr ähnlich wie die Eliminierungsreaktionen von **22** und **23** zu **10** zeigen.^[15,16] Die von **24** ausgehende Synthese verläuft über eine Eliminierung und anschließende electrocyclische Ringöffnung.^[17]



Ein weiterer interessanter Zugang gelingt durch Umsetzung von 1-Chlor-2,3-butadien (**25**) mit Magnesium über eine oxidative Dimerisierung und auch durch thermische Umlagerungen bzw. Fragmentierungen von Allenen, Bi- und Tricyclen ist **10** zugänglich, allerdings wieder meist schlechten Ausbeuten.^[18, 19, 20, 21] Allen Reaktionswegen ist eine schwere Verfügbarkeit der Edukte gemeinsam. Beim chemischen Verhalten ist zu bedenken, dass durch die zusätzliche Vinylgruppe eine erhöhte Reaktivität zu erwarten ist. Ein aktueller allgemeiner Zugang zu den Dendralenen wurde von Fielder, Rowan, Sherburn entwickelt.^[22] Analog zur Synthese von Cadogan und Gosny et. al. wird ein maskiertes Butadienfragment bis zum Ende der Reaktionssequenz mitgeführt.^[14] Die jeweiligen endständigen Butadienreste der Dendralensysteme werden hier als 3-Sulfolen-Derivate maskiert. Durch die Maskierung lässt sich die Synthese der Dendralenstammsysteme im Wesentlichen auf die Verknüpfung geeigneter Ethylen- und Butadien-Synthesebausteine beschränken. Schlüsselschritt ist die Stille-Kreuzkopplung, da die nötigen Vinylstannan- und Vinyljodid-Vorstufen gut zugänglich sind und ihre Funktionalitäten bei den Reaktionspartnern leicht ausgetauscht werden können. Hinzu kommt, dass die Bedingungen der Stille-Kopplung milde genug sind, dass nicht mit einer zu frühen cheletropen Eliminierung von SO₂ zu rechnen ist, was zu einer zu frühen

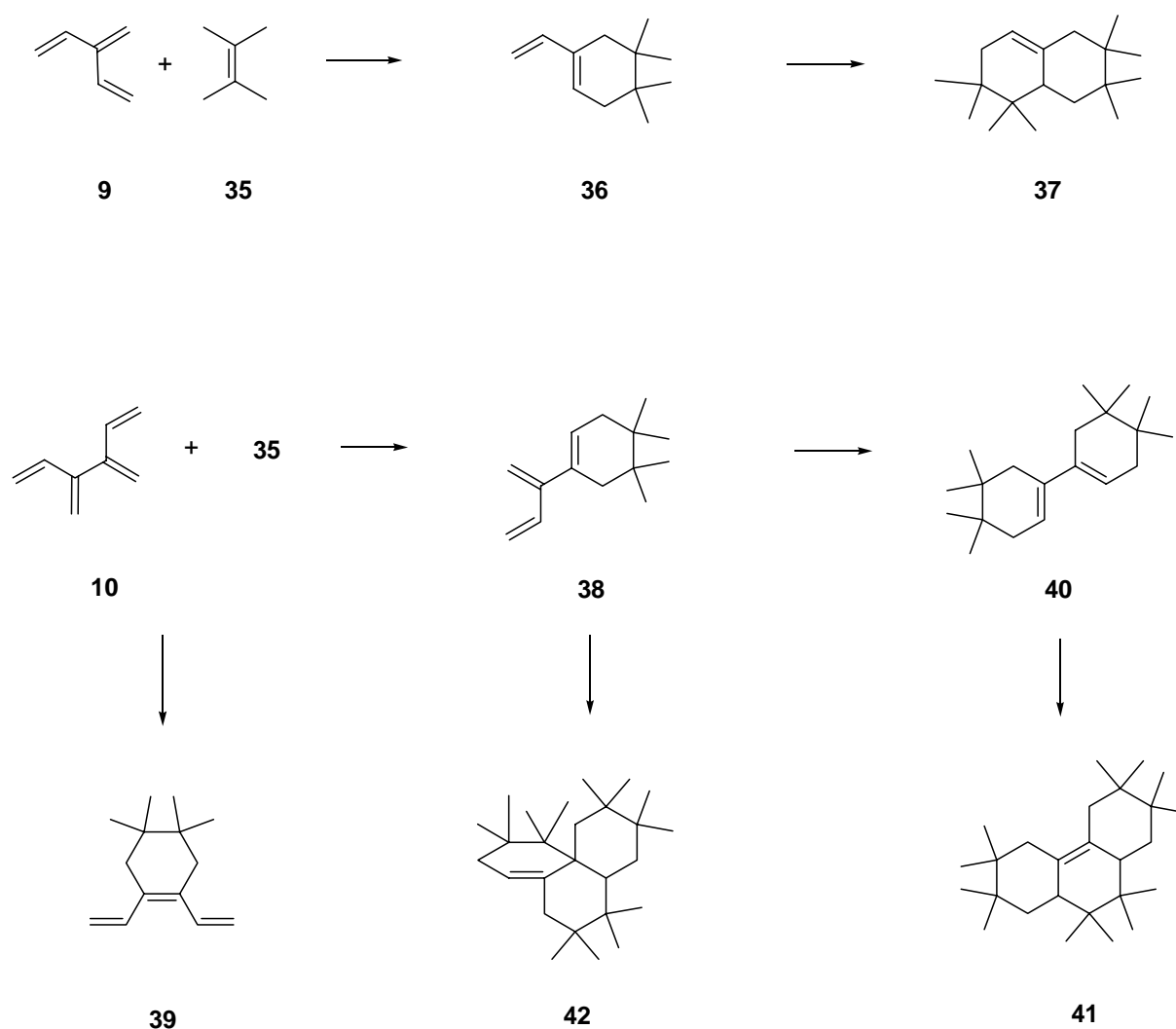
Zersetzung der Produkte führen würde. Die Synthese der maskierten Dendralene ist in *Schema 2* zusammengefaßt.



Schema 2: Allgemeine Syntheseroute für Dendralene nach Sherburn.^[22]

Der Schlüssel-Synthesebaustein ist 3-Iod-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**27**), das durch die Umsetzung von 3-Tributylstannyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**26**) mit Iod zugänglich ist. Die [3]Dendralenvorstufe, 3-Vinyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**21**), wird in einer Stille-Kupplung mit Vinyltributylstannan erhalten. Wie *Schema 2* zeigt, lassen sich auf diese Weise die maskierten Dendralene **21**, **28**, **29**, **30** und **31** herstellen. Die [4]Dendralenvorstufe **28** entsteht bei der Kopplung äquimolarer Mengen von **26** und **27**. Die Vorstufe **29** schließlich geht aus einer zweifachen Stille-Kupplung von 1,1-Dibromethylen mit den Stannan **26** hervor. Das maskierte [6]Dendralen **30** synthetisieren die Autoren durch zweifache Kreuzkopplung

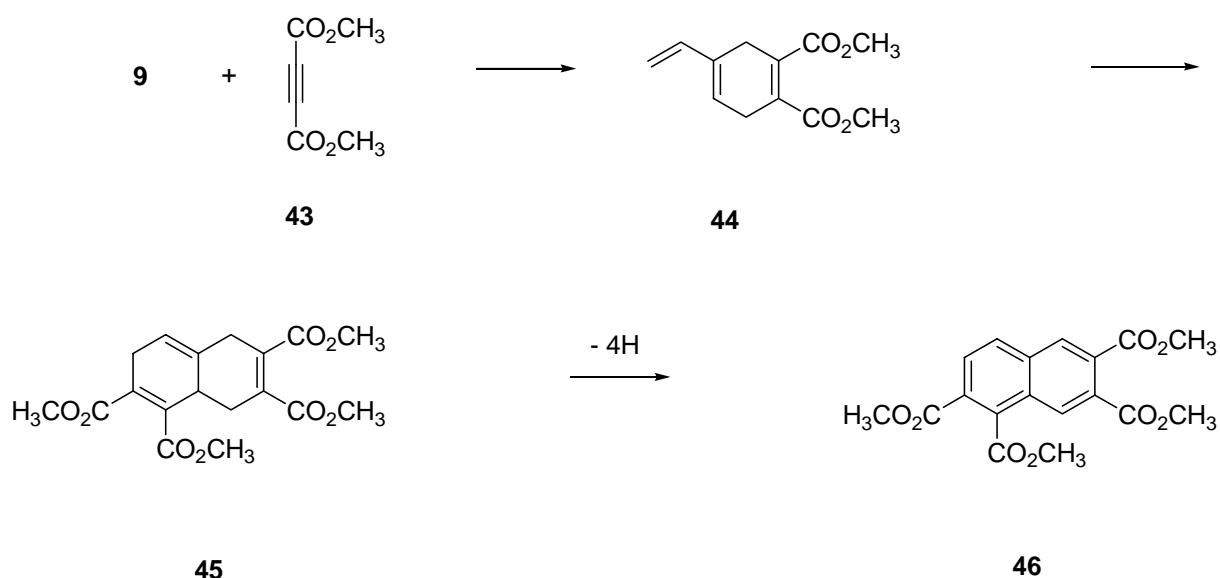
von 2,3-Bistrimethylstannyl-1,3-butadien mit **27**. Aus dieser Reaktion geht auch die [8]Dendralenvorstufe (**31**) als Nebenprodukt hervor. Alle Dendralenvorstufen sind farblose kristalline und stabile Feststoffe. Durch Hochtemperaturpyrolyse gehen diese Verbindungen beim Erhitzen auf 450 °C eine glatte cheleotrope Eliminierung von SO₂ ein, wodurch spektroskopisch reine Proben erhalten werden. Durch diesen Beitrag der Autoren ist der Zugang zu dieser fundamentalen Klasse kreuzkonjugierter Kohlenwasserstoffe frei, entscheidende Voraussetzung zum Studium ihres reaktiven Verhaltens (*Schema 3*).^[3]



Schema 3: Reaktionsmöglichkeiten von [3]- (**9**) und [4]Dendralens (**10**) in der Diels-Alder-Addition.^[3]

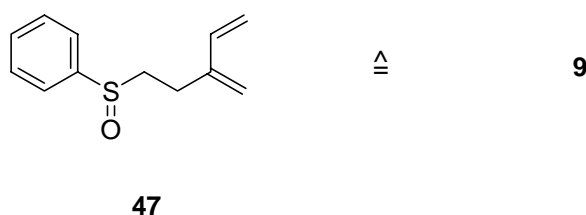
Die [2+4]Cycloaddition von **9** an ein Dienophil **35** führt nicht nur zu dem erwarteten 1:1-Addukt **36**, sondern erzeugt in diesem erneut ein konjugiertes Diensystem, das sich für einen Zweitangriff anbietet. Selbstverständlich bestehen Variationsmöglichkeiten in den Dienophilkomponenten. Für [4]Dendralen (**10**) sind die Möglichkeiten der Dienophilangriffe variabler. Für den Erstangriff ergeben sich zwei Möglichkeiten, je nachdem ob **35** an die endständige (Bildung von **38**) oder zentrale Dieneinheit (Bildung von **39**) addiert. Bei **38** tritt erneut eine Verzweigung auf, die entweder über **40** zum 3:1-Addukt **41** oder zum Trisaddukt **42** führen kann. Je nach Dienophil können die Addukte in Aromatisierungsexperimente eingesetzt werden, wobei neue Produkte zu erwarten sind, die sich auf konventionellem Wege nur schwer gewinnen lassen (s.u.).

Dieses synthetische Potential der Dendralene ist bereits von Tsuge und Cadogan erkannt worden.^[24, 14]



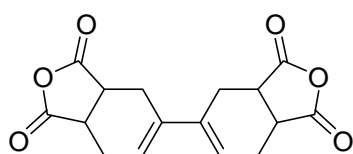
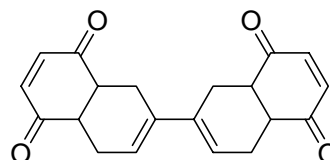
Schema 4: Dien-transmissive Diels-Alder-Reaktion von Tsuge^[24] und Cadogan.^[14]

Im *Schema 4* wird ein kleiner Ausschnitt der Tsuge und Cadoganschen Arbeiten zusammengefasst, wobei Tsuge im ersten Schritt nicht das freie- [3]Dendralen (**8**) einsetzt, sondern 3-Methylen-5-phenylsulfinyl-1-penten (**47**) als Äquivalent für **9**.

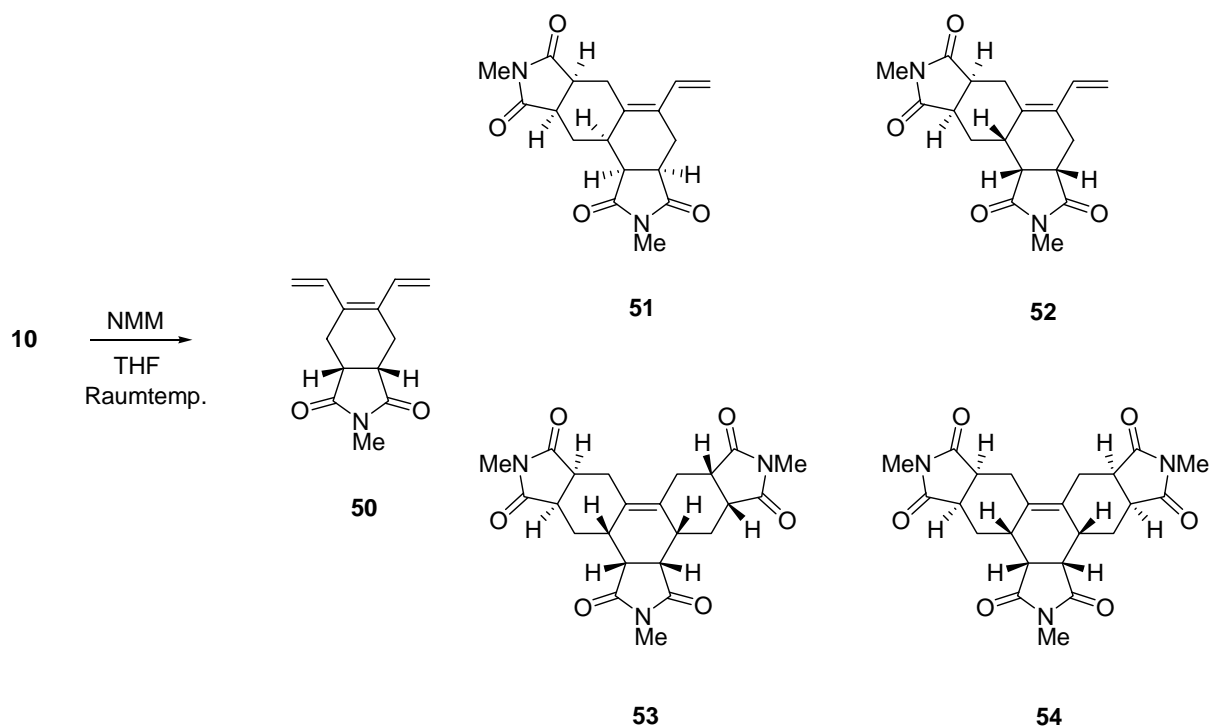


Nach Herstellung des Monoadduktes generiert er die endständige Vinylgruppe durch thermische Eliminierung der Schutzgruppe, so dass ein zweiter Angriff stattfinden kann. Die Arbeiten von Cadogan sind nur bis zum Hydronaphthalin-Grundgerüst durchgeführt worden.^[14] In den Aromatisierungsexperimenten benutzt Tsuge *o*-Chloranil und 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (DDQ).^[24]

Bei [4]Dendralen (**10**) ist das chemische Verhalten weit weniger erforscht. Es ist nur eine Arbeit bekannt, in der Dien-transmissive Diels-Alder-Reaktionen durchgeführt wurden. Hierbei wurde mit Maleinsäureanhydrid und *p*-Benzochinon die 2:1-Addukte **48** und **49** erhalten, zu einer Drittaddition kam es nicht, obwohl mit dem „inneren“ Dien-Teil die Voraussetzung dafür geschaffen worden war.^[16]

**48****49**

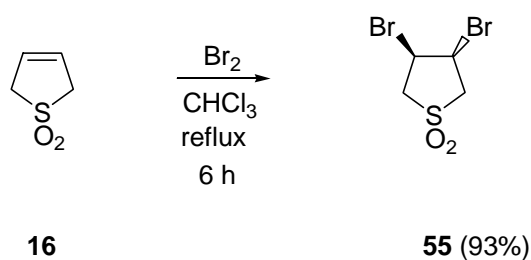
Eine Arbeit jüngeren Datums beschreibt die Diels-Alder-Reaktion von **10** mit *N*-Methylmaleimid (NMM).^[25] Bei Raumtemp. in THF wurden fünf Produkte, ein Monoaddukt **50**, zwei diastereomerische Bisaddukte **51** und **52**, und zwei diastereomerische Trisaddukte **53** und **54**, erhalten.



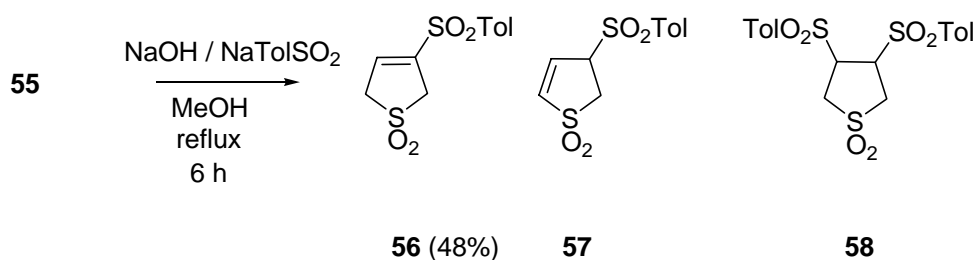
Schema 5: Diels-Alder-Reaktion von [4]Dendralen (**9**) mit NMM.^[25]

2.1 Synthese von [3]- (9) und [4]Dendralen (10)

Um das synthetische Potential der Dien-transmissiven-Diels-Alder-Reaktionen auszuloten, wurde zunächst gemäß den Arbeiten von Sherburn [3]Dendralen (**9**) hergestellt. Ausgehend von 2,5-Dihydrothiophen-1,1-dioxid (**16**) wurde eine Bromierung in Chloroform durchgeführt, die in sehr guter Ausbeute das Dibromid **55** lieferte.^[26]



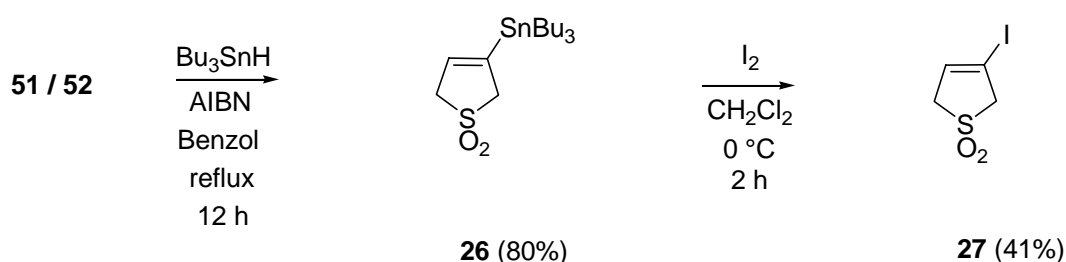
Die spektroskopischen Daten entsprechen den Erwartungen. Für die CH₂-Gruppe werden im ¹H NMR-Spektrum Resonanzen bei 3.54 und 4.03 beobachtet. Für die beiden CHBr-Gruppen beobachtet man ein Signal bei 4.79. Aufgrund von Signalüberlappungen können die Kopplungskonstanten nicht eindeutig ermittelt werden. Die weiteren spektroskopischen Daten zeigen die erwarteten Ergebnisse und sind wie üblich im Versuchsteil zu finden.



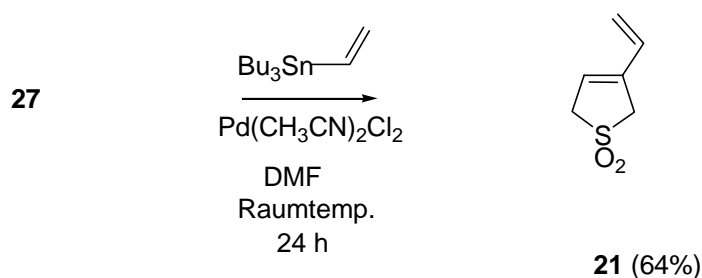
Wird das Dibromid **55** in einer alkalischen Methanollösung mit Natrium-4-toluolsulfonat versetzt, so werden nach Substitution und Eliminierung die Verbindungen **56**, **57** und **58** erhalten.^[27] Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **58** in heißem Ethanol kann diese von den übrigen beiden Verbindungen gut abgetrennt werden. Im ¹H NMR-Spektrum der Mischung von **56** und **57** ist für das angereicherte **56** bei 7.01 ein Multipllett für das olefinische Proton deutlich zu erkennen. Aufgrund starker Überlagerung der Resonanzfrequenzen kann die Kopplungskonstante nicht eindeutig zugeordnet werden. In Verbindung **56** erscheinen die

olefinischen Protonen hochfeldverschoben bei 4.63 und 6.84. Die weiteren Daten entsprechen den Erwartungen.

Im nächsten Schritt werden **56** und **57** mit Tributylzinnhydrid in Gegenwart des Radikalstarters AIBN umgesetzt.^[28] 3-Tributylstannyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**26**) kann in Ausbeuten bis 80 % isoliert werden. Das olefinische Proton absorbiert bei 6.06 als Multiplett. Eine Kopplung des olefinischen Protons mit Zinn kann mit 42.2 Hz beobachtet werden. Die ebenso charakteristischen Butylgruppen zeigen Resonanzfrequenzen von 0.89 bis 1.50. Die weiteren Daten und Analysen sind erwartungsgemäß und unterstreichen die Strukturzuordnung.



Derivat **26** wird anschließend in einer Iodolyse zu 3-Iod-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**27**) umgesetzt, das mit Ausbeuten bis 41% isoliert werden kann.^[22] Das olefinische Proton erscheint bei 6.59 als Multiplett. Die CH₂-Gruppen zeigen Resonanzen bei 3.79 und 3.95. Die Flächen unter den Resonanzsignalen stehen in Verhältnis 1:2:2. Die restlichen Daten entsprechen den Erwartungen.



Das Iodid **27** kann nun in einer Stille-Reaktion mit Vinyltributylstannan gekreuzgekuppelt werden,^[29] als Katalysator wird Palladium(II)-bisacetonitrildichlorid verwendet.

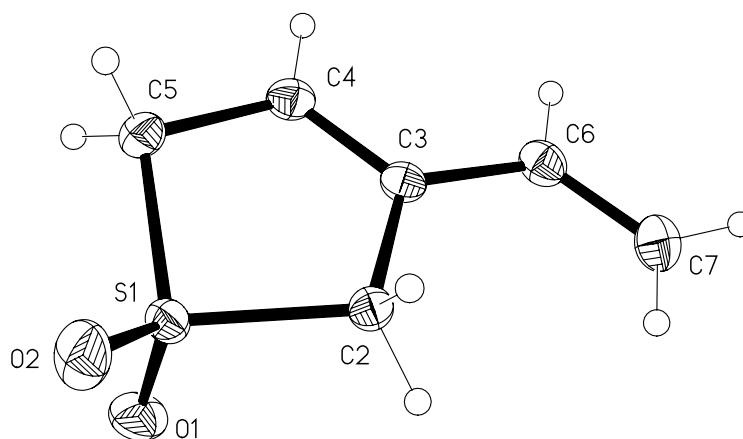
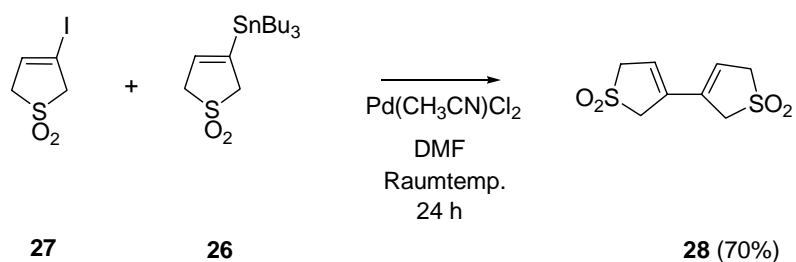


Abbildung 1: Röntgenstrukturanalyse von 3-Vinyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**21**).

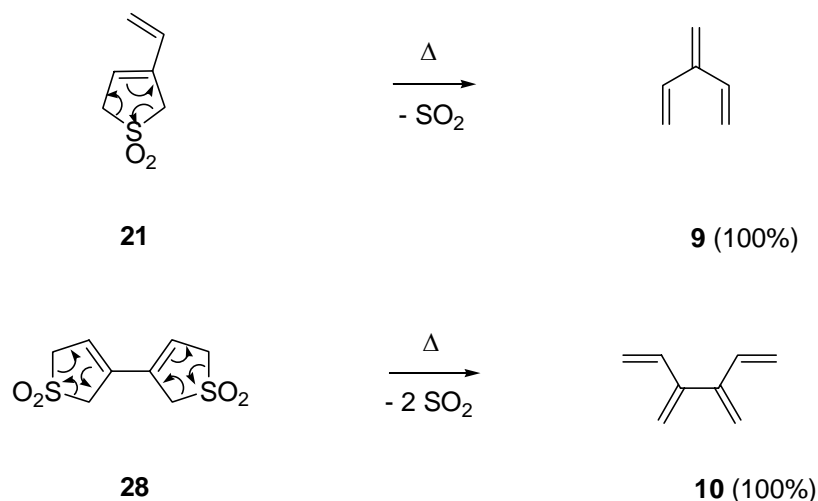
Durch Umkristallisieren aus Chloroform wurden Einkristalle von **21** erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (*Abbildung 1*). Die Kristalle von **21** sind orthorhombisch, mit einer Raumgruppe *Pbca*, mit $a = 10.1722(6) \text{ \AA}$, $b = 9.8862(6) \text{ \AA}$, $c = 13.1493(8) \text{ \AA}$. Das Zellvolumen beträgt $1322.35(14) \text{ \AA}^3$. Der O(2)-S(1)-O(1)-Bindungswinkel beträgt 117.32° . Die maximale Abweichung aus der Ebene beträgt in den Positionen C(2)-S(1)-C(5)-C(4) 20.40° . Die Doppelbindungen liegen im Kristall in der transoiden Konformation vor. Im ^1H NMR-Spektrum beobachtet man für die charakteristische Vinylgruppe eine Resonanz bei 5.16 und 5.34 als Dublett und bei 6.45 als Doppeldublett. Das olefinische Proton im Ring zeigt eine Verschiebung bei 5.95 als Multiplett. Die NMR-Daten sind im Versuchsteil vollständig aufgeführt.



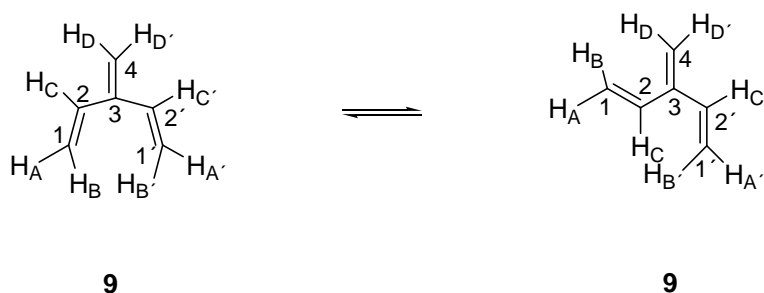
Es ist auch genauso gut möglich, 3-Iod-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**27**) mit 3-Tributylstannyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**26**) umzusetzen.^[22] Im ^1H NMR-Spektrum des Dimeren **28** beobachtet man für die olefinischen Protonen eine Resonanz bei 6.61 als Singulett. Die CH_2 -Gruppen absorbieren bei 4.06 und 4.13 ebenfalls als Singuletts. Die weiteren Daten sind im Versuchsteil Kap. 5.2.6 nachzulesen.

2.2 Freisetzung von [3]- (9) und [4]Dendralen (10)

Werden die Verbindungen **21** und **28** analog den bei Sherburn bzw. Cadogan eingesetzten Bedingungen einer Vakuumpyrolyse unterzogen, so können die Verbindungen **9** und **10** in einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff ausgefroren werden.^[22]



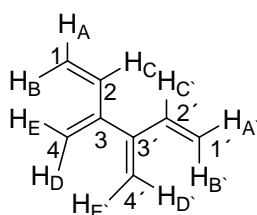
Bezogen auf die Ausgangsverbindungen werden die Produkte quantitativ umgesetzt. Das hier hergestellte **9** stimmt im ^1H NMR-Spektrum mit den Daten von Sherburn und Cadogan überein.^[22]



Bei 4.95 kommt es zu einer Überlappung eines breiten Singulets und eines Dubblets. Im Dublett kann eine Kopplungskonstante von 11.3 Hz gemessen werden. Dieses deutet auf die $^3J_{\text{AC}}$ -Kopplung hin. Erfahrungsgemäß liegt diese vicinale Kopplung bei nicht gespannten Systemen wie im einfachsten Beispiel bei Ethen bei 11.6, beim Butadien bei 10.2 und beim Stilben bei 11.5 Hz und somit auch in vergleichbarer Größenordnung wie in **9**. Bei 5.19 dagegen kann ein Doppeldublett gemessen werden. Im Spinmuster beträgt die kleine Kopplungskonstante 1.5 Hz und die große Kopplungskonstante 17.5 Hz ($^3J_{\text{BC}}$ -Kopplung). Die Werte für 3J (Z) betragen beim Ethen 19.1, beim Stilben 18.6 und beim Butadien 17.1 Hz. Bei

der kleinen Kopplungskonstante handelt es sich um die geminale Kopplung zwischen H_B und H_A . Bei 6.21 wird erneut ein doppeltes Dublett beobachtet. Dieses Resonanzsignal kann H_C zugeordnet werden. Wir finden die $^3J_{CA}$ -Kopplung zwischen H_C und H_A wieder. Die kleine Kopplungskonstante von 1.5 Hz deutet auf eine 5J -Kopplung zwischen H_C und H_A hin.

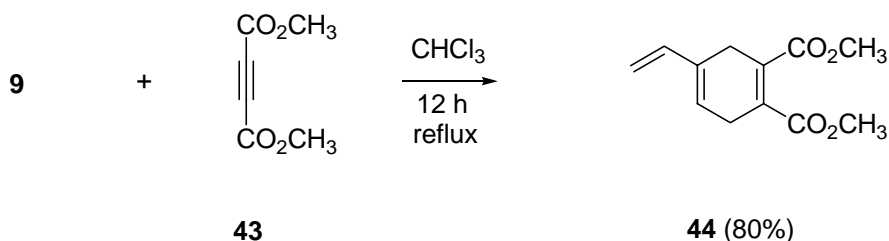
Das ^{13}C NMR-Spektrum zeigt für die Methylenkohlenstoffatome C-1 und C-4 Signale bei 115.5 und 115.6. Die C-2-Kohlenstoffatome absorbieren bei 135.8 und für das quartäre C-3-Atom beobachtet man eine Absorption bei 144.6. Die Unterscheidung ist anhand der DEPT-Spektren möglich. Die weiteren Analysedaten sind in der Literatur beschrieben.^[22]



Bei [4]Dendralen (**10**) liegen die Resonanzfrequenzen in sehr ähnlichen Bereichen. Die beobachteten Kopplungskonstanten sind von ähnlicher Größenordnung. Die Unterscheidung kann anhand der Flächen unter den Resonanzsignalen erfolgen. Auch hier stimmen unsere Daten mit denen in der Literatur überein.^[22] Die beiden endständigen Vinylgruppen absorbieren als Dublett eines Dubletts mit Kopplungskonstanten von 17.5 und 1.5 Hz. Bei der zentralen Butadieneinheit werden für die beiden Protonen Verschiebungen bei 4.99 und 5.17 mit einer Kopplungskonstante von 1.5 Hz gemessen. H_C zeigt eine Verschiebung bei 6.30 mit Kopplungskonstanten von 17.6 und 10.6 Hz. Im ^{13}C NMR-Spektrum beobachtet man für die Methylenkohlenstoffatome C-1 und C-4 Absorptionen bei 116.5 und 117.7. Das C-2-Kohlenstoffatom absorbiert bei 137.4 und für das quartäre C-3-Atom beobachtet man eine Verschiebung von 146.4.

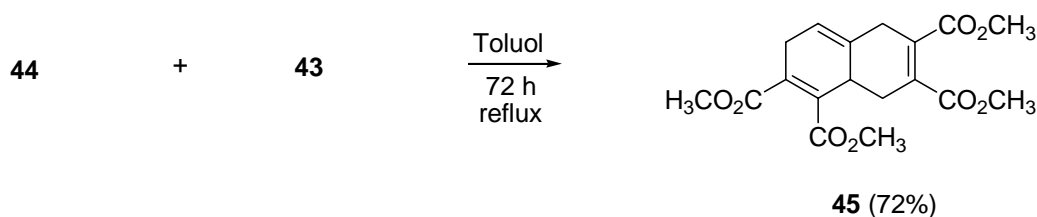
Beide Verbindungen sind begrenzt haltbar, wobei sich **10** nicht unerwartet als das instabilere Dendralen erweist. Es ist empfehlenswert, die Verbindungen unmittelbar nach ihrer Freisetzung zur Reaktion zu bringen.

Die beiden Dendralene **9** und **10** wurden zunächst mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**43**) abgefangen.



Hierbei entsteht aus **9** in 80%iger Ausbeute das Monoaddukt **44**, das sich leicht spektroskopisch charakterisieren lässt. Im ^1H NMR-Spektrum erscheinen für die beiden Estergruppen bei 3.78 und 3.81 zwei Singulets. Die beiden CH_2 -Gruppen zeigen Resonanzen bei 3.12 und 3.13. Die Signale für die olefinischen Protonen absorbieren bei 5.03 und 6.33 als Dublett von Dubletts mit den Kopplungskonstanten von 10.8 und 17.5 Hz sowie bei 5.75 als Dublett mit der Kopplungskonstanten von 10.8 Hz. Die Analyse des ^{13}C NMR-Spektrums ergibt für die CH_2 -Gruppen Absorptionen bei 26.7 und 28.6; die beiden Methylgruppen der Esterfunktionen absorbieren bei 52.2 und 52.3. Die endständige Vinylgruppe absorbiert bei 112.3 und die anderen beiden H-tragenden olefinischen Kohlenstoffatome zeigen Absorptionen bei 123.5 und 137.7. Zwei der drei quartären C-Atome absorbieren bei 152.0, wohingegen das von der an der Vinylgruppe bei 140.6 absorbiert. Für die beiden Carbonylkohlenstoffatome beobachtet man Resonanzfrequenzen bei 168.0 und 168.4.

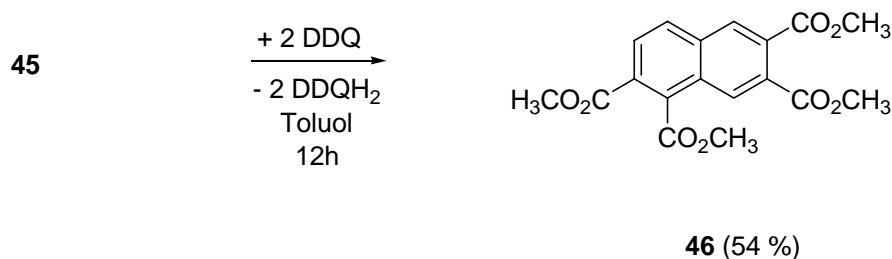
Soll das Monoaddukt isoliert werden, so kann **44** nach einer Reaktionszeit von 12 h in refluxierendem Chloroform isoliert werden. Für die Zweitaddition sind schärfere Reaktionsbedingungen, längere Reaktionszeiten und ein Überschuß von **43** erforderlich.



Im ^1H NMR-Spektrum können für die beiden neuen Estergruppen keine neuen Signale beobachtet werden: Drei der Resonanzfrequenzen erscheinen bei 3.78 als Singulett und ein

Singulett wird bei 3.80 registriert. Die CH-Gruppe wird als breites Singulett bei 1.93 beobachtet. Die CH₂-Gruppen zeigen Resonanzen bei 2.73, 2.93 und 3.10 im Verhältnis 1: 1: 1. Im ¹³C NMR-Spektrum werden für die CH₂-Gruppen Absorptionen bei 27.8, 33.4 und 34.3 registriert. Die aliphatische CH-Gruppe wird bei 20.9 beobachtet. Für die Methylgruppen der Esterfunktionen fallen drei der vier Signale bei 52.20 zusammen und das vierte wird bei 52.5 beobachtet. Im olefinischen Bereich absorbiert die CH-Gruppe bei 117.0. Die weiteren olefinischen Kohlenstoffatome zeigen Resonanzfrequenzen bei 129.6, 132.0, 133.6, 133.8 und 134.6. Für die Carbonylkohlenstoffatome beobachtet man Absorptionen bei 167.2, 167.4 und 167.5, wobei zwei Signale bei 167.5 zusammenfallen.

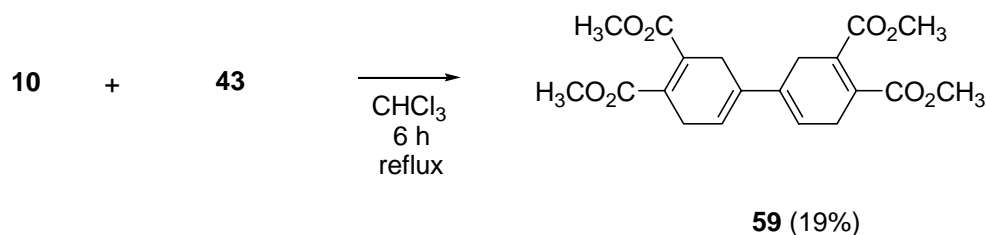
Die weiteren Daten entsprechen den Erwartungen und können im Versuchsteil eingesehen werden. Das Diaddukt **45** wird nun analog der Vorschrift von Tsuge Aromatisierungsexperimenten unterzogen.^[30]



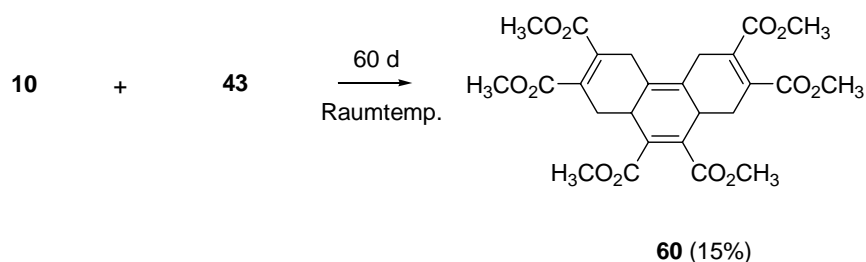
Mit DDQ oder Chloranil werden praktisch gleich gute Resultate erhalten. Die Estergruppen des Produktes **46** sind bei 3.93, 3.96, 3.97 und 4.10 als Singulets leicht zu erkennen. Die orthoständigen aromatischen Protonen zeigen Resonanzfrequenzen bei 7.99 und 8.10 jeweils als Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 8.6 Hz. Für die anderen beiden aromatischen Protonen werden Signale bei 8.26 und 8.27 als Singulets gemessen. Die weiteren spektroskopischen Daten (Versuchsteil Kap. 5.2.10) unterstreichen die Struktur von **46**.

Bei der Aufarbeitung ist unbedingt darauf zu achten, dass das Hydrochinon durch Filtrieren an Aluminiumoxid abgetrennt wird, da eine spätere Abtrennung schwierig ist.

Werden die gleichen Experimente mit **10** durchgeführt, so wird ausschließlich die Bildung des Diaddukts **59** beobachtet. Der Erstangriff erfolgt fast ausschließlich an den endständigen Vinylgruppen. Die Reaktivität entspricht somit dem von zwei miteinander verbundenen Butadieneinheiten.

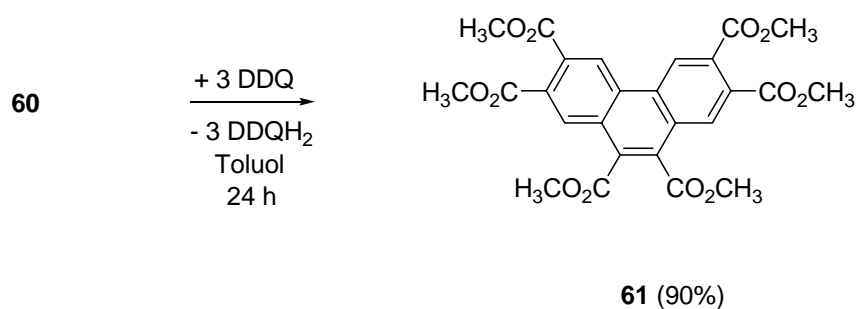


Im ^1H NMR-Spektrum von **59** geben sich die CH_2 -Gruppen bei 3.17 durch ein breites Singulett zu erkennen. Die beiden Gruppen können mit den HMBC und HMQC-Techniken nicht eindeutig differenziert werden. Für die Estergruppen zeigen sich Resonanzfrequenzen bei 3.79 und 3.81 im Verhältnis 1:1. Das olefinische Proton absorbiert bei 5.78 als Singulett. Die übrigen Daten entsprechen den Erwartungen. Die Analyse des ^{13}C NMR-Spektrums ergibt für die CH_2 -Gruppen Absorptionen bei 27.9 und 28.7. Die Methylgruppen der Esterfunktion werden bei 52.3 und 52.4 beobachtet. Bei 118.3 absorbiert die olefinische CH-Gruppe. Die restlichen olefinischen Kohlenstoffatome ergeben Signale bei 130.5, 131.4 und 132.8. Die Carbonylkohlenstoffatome werden bei 168.1 und 168.4 beobachtet. Versuche, Verbindung **54** einer dritten Diels-Alder-Reaktion zu unterziehen, bleiben zunächst ohne Erfolg. Längere Reaktionszeiten und höhere Temperaturen führen dazu, dass sich das Diaddukt wieder in die Bestandteile zersetzt. Aus den Reaktionsansätzen wurde nur ein schwarzer Rückstand isoliert, der nicht weiter analysiert wurde. Wird **10** jedoch mit 10 Äquivalenten **43** versetzt, konnte nach 60 d bei Raumtemp. in einem abgeschlossenen Reaktionsgefäß in mäßiger Ausbeute das Trisaddukt **60** gefunden werden.



Für die CH_2 -Gruppen werden bei 2.06 und 2.96 Absorptionen als Multipletts wahrgenommen. Die CH-Gruppe erscheint bei 2.87 gleichfalls als Multiplett. Für die Estergruppen zeigen sich zwei Resonanzfrequenzen bei 3.74 und 3.76 im Verhältnis 1:2. Die Analyse des ^{13}C NMR-Spektrum ergibt für die CH_2 -Gruppen Signale bei 27.1 und 28.6. Die CH-Gruppe absorbiert bei 36.6. Die Methylgruppen der Esterfunktion absorbieren bei 52.4 und 52.5, wobei zwei

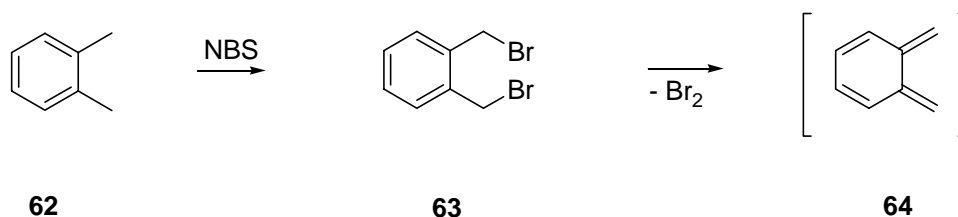
Signale bei 52.4 zusammenfallen. Für den olefinischen Bereich machen sich die olefinischen Kohlenstoffatome bei 131.4, 133.6, 134.9 und 135.7 bemerkbar. Die Carbonylkohlenstoffatome absorbieren bei 167.3 und 167.8, wobei zwei Signale sich bei 167.8 überlagern. Die weiteren Daten entsprechen den Erwartungen und sind im Experimentellen Teil zusammengefasst. Durch Umsetzung von **60** mit DDQ kann in sehr guter Ausbeute ein hexasubstituiertes Phenanthren **61** erhalten werden.



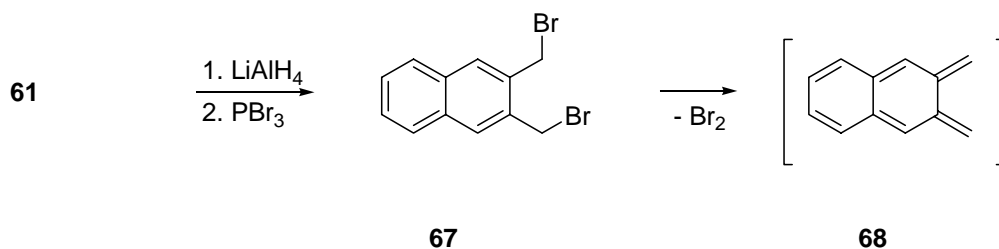
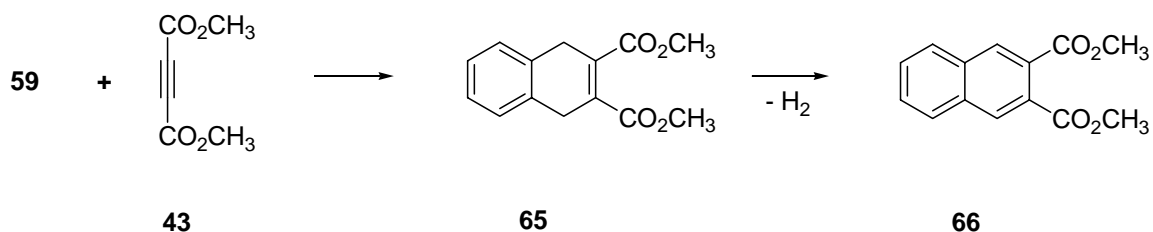
Das ^1H NMR-Spektrum von **61** zeigen die Estergruppen drei Singulets bei 3.92, 3.97 und 4.01. Für die aromatischen Protonen beobachten wir zwei Singulets bei 8.50 und 9.05. Die Daten sind in Übereinstimmung mit der Struktur. Die mögliche Bedeutung dieser Reaktionen wird klar, wenn man sich vergegenwärtigt, welche chemische Transformation durchgeführt wurde: Ausgehend von einfachen kreuzkonjugierten Verbindungen haben wir unter Verwendung aller Synthesebausteine funktionalisierte polyaromatische Verbindungen aufgebaut. Dieses Potential der Dendralene zu entwickeln, wird eine vorrangige Aufgabe sein.

2.2.1 Allgemeine Bemerkungen zur Chemie von 1,2,6,7-tetrasubstituierten Naphthalinen

Die Diels-Alder-Reaktion gehört zu den wichtigsten Reaktionen der Organischen Chemie und ist zum Aufbau zahlloser Kohlenstoffgerüste verwendet worden.^[31, 32] Unter den Dienen haben sich die *ortho*-Chinodimethane (**64**) als präparativ außerordentlich nützlich erwiesen und sind immer wieder zur Synthese aromatischer Natur- und Nichtnaturstoffe genutzt worden. Chinodimethane werden gleichfalls zu den kreuzkonjugierten Verbindungen gezählt.^[32]



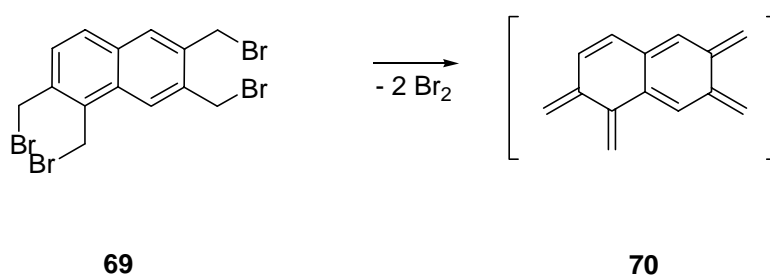
Diese Kohlenwasserstoffe lassen sich auf verschiedene Wege gewinnen.^[33] Eine besonders bequeme Route geht von *ortho*-Xylol (**62**) aus, das durch zweifache Bromierung mit NBS das Dibromid **63** liefert. Führt man anschließend eine 1,4-Eliminierung durch, wird **64** erzeugt. Als Dienophile nützlich sind Maleinsäureanhydrid oder auch Acetylendicarbonsäuredimethylester (**43**). Wenn das Diels-Alder Produkt **65** des letzteren Dienophils unter dehydrierenden Bedingungen z.B. mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzoquinon (DDQ) behandelt wird, entsteht das Naphthalinderivat **66**.



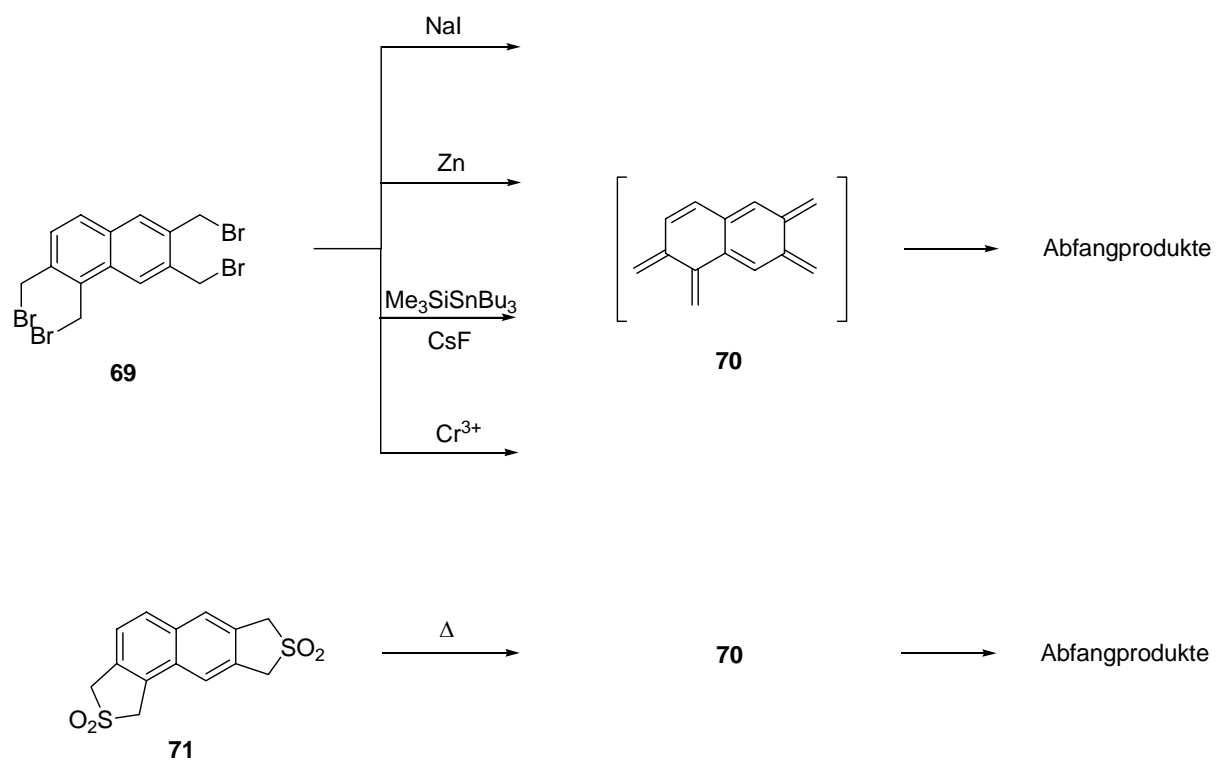
Die funktionellen Gruppen des Naphthalinderivates **66** können bequem in Brommethylgruppen **67** übergeführt werden. Wird nun erneut eine Debromierung

durchgeführt, kann durch geeignete Abfangexperimente ein weiterer aromatischer Ring an die Verbindung **68** linear kondensiert werden. Prinzipiell kann die Reaktionssequenz erneut wiederholt werden und der Aromat so beliebig verlängert werden. Ein Limit wird nur von der schlechten Löslichkeit und der wachsenden Instabilität der linear annelierten Aromaten gesetzt.^[32]

Wir interessieren uns für die Frage, ob *o*-chinoide Intermediate auch zum Aufbau angular annelierten Aromaten eingesetzt werden können. Prototyp für diese Reaktion wäre das vermutlich hochreaktive kreuzkonjugierte Heptaen **70**, das sich im einfachsten Fall über das Tetrabromid **69** gewinnen lassen müsste.



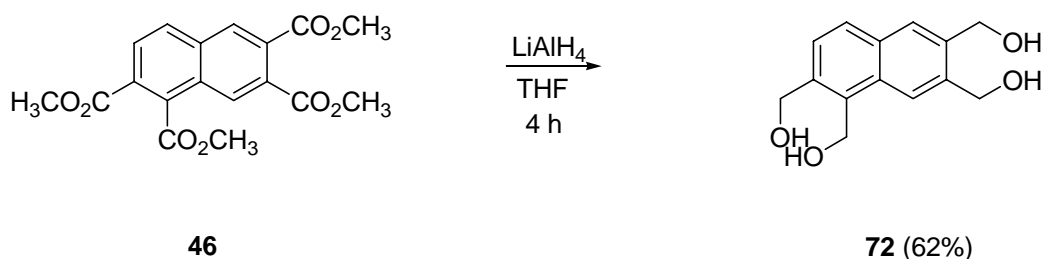
An dem Tetrabromid **69** lassen sich wie das nachfolgende *Schema 6* zeigt, 1,4-Eliminierungen auf unterschiedliche Weisen durchführen.



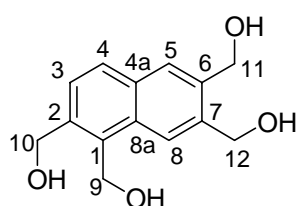
Schema 6: Einige Reaktionen zur Generierung des Doppeldiens **70** aus den Vorstufen **69** und **71**.

2.2.2 1,2,6,7-Tetrakis(bromomethyl)naphthalin (**69**) und verwandte Systeme

Ausgehend von Naphthalin-1,2,6,7-tetracarbonsäuretetramethylester (**46**) kann dieses durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in den entsprechenden Tetraalkohol **72** umgewandelt werden.



Aufgrund der guten Löslichkeit des Tetraalkohols in Wasser ist die Abtrennung von den anorganischen Salzen schwierig. Sie gelingt durch gründliches Extrahieren mit Ethylacetat, wenngleich **72** in diesem Lösungsmittel nur beschränkt löslich ist. Im ^1H NMR-Spektrum werden für die CH_2 -Gruppen Resonanzen als Singulets bei 4.79, 4.81, 4.84 und 5.83

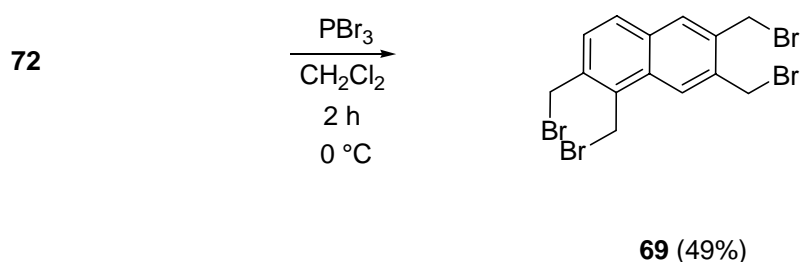


registriert. Für die beiden benachbarten Protonen 3-H und 4-H zeigen sich Dubletts bei 7.48 und 7.82 mit Kopplungskonstanten von 8.5 Hz. Die beiden isolierten aromatischen Protonen 5-H und 8-H absorbieren als Singulets bei 7.81 und 8.10.

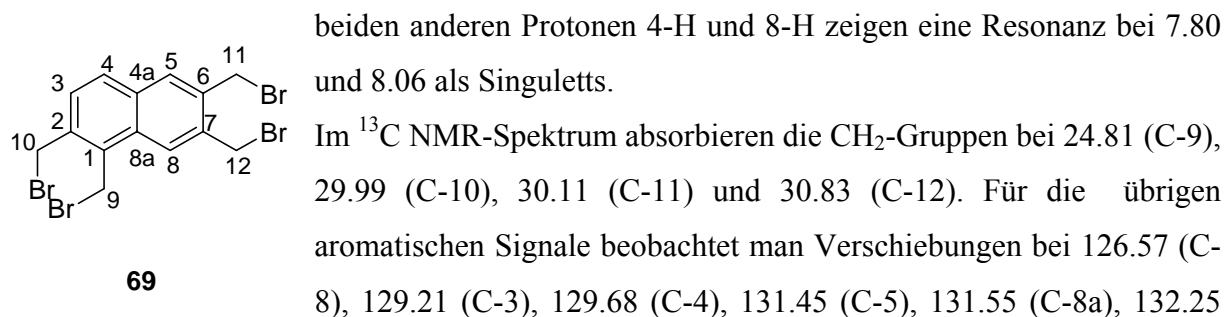
Die CH_2 -Gruppen (C-9,-10,-11,-12) absorbieren im ^{13}C NMR-Spektrum bei 58.5, 63.9, 64.1 und 64.4. Im aromatischen Bereich zeigen sich Absorptionen bei 126.0 (C-8), 129.9 (C-3), 130.3 (C-5), 131.3 (C-4), 133.9 (C-7), 135.2 (C-1), 135.4 (C-4a), 138.7 (C-6), 139.2 (C-2) und 139.4 (C-8a). Die Zuordnung der Signale erfolgt üblicherweise mit den Techniken des DEPT, der C-H-Korrelation, des HMBC und des HSQC.

Im IR-Spektrum zeigen die Alkoholgruppen breite Maxima bei 3379 und 3375 cm^{-1} . Die weiteren Daten entsprechen den Erwartungen (siehe Kap. 5.2.11).

Der erhaltene Alkohol **72** wird anschließend durch Reaktion mit PBr_3 in CH_2Cl_2 in das bereits oben erwähnte Tetrabromid **69** umgewandelt. Der Tetraalkohol ist zwar in Dichlormethan kaum löslich, aber durch längere Reaktionszeit kann sich **69** doch formen. Als Bromierungsreagenz ist Triphenylphosphindibromid genauso gut geeignet und gibt vergleichbare Resultate.

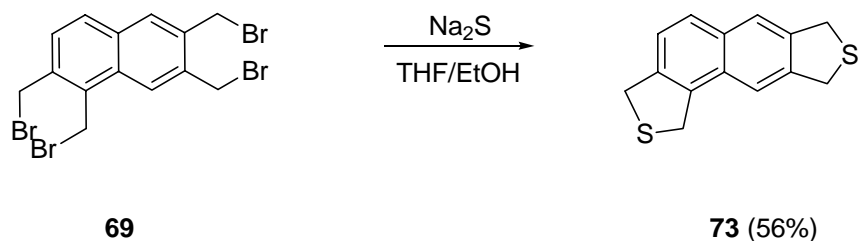


Im ^1H NMR-Spektrum von **69** beobachtet man für die CH_2 -Gruppen bei 4.66, 4.79, 4.84 und 4.99 Singulettis gleicher Intensität. Die Signale der aromatischen Protonen sind dem des Tetraalkohols sehr ähnlich. Für die beiden benachbarten aromatischen Protonen 4-H und 3-H erscheint bei 7.38 und 7.71 jeweils ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 8.5 Hz. Die



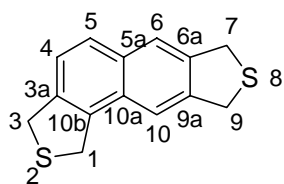
beiden anderen Protonen 4-H und 8-H zeigen eine Resonanz bei 7.80 und 8.06 als Singulettis. Im ^{13}C NMR-Spektrum absorbieren die CH_2 -Gruppen bei 24.81 (C-9), 29.99 (C-10), 30.11 (C-11) und 30.83 (C-12). Für die übrigen aromatischen Signale beobachtet man Verschiebungen bei 126.57 (C-8), 129.21 (C-3), 129.68 (C-4), 131.45 (C-5), 131.55 (C-8a), 132.25 (C-1), 133.77 (C-4a), 134.90 (C-6), 135.35 (C-7) und 135.85 (C-2). Die Zuordnung der Signale erfolgt mit Hilfe der DEPT-, HMBC- und HSQC-Spektren. Die restlichen Daten sind im Versuchteil (Kap. 5.2.11) zusammengefasst.

Durch Zugabe von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in THF/EtOH (1:5) zu **69** wurde wie erwartet das 1,3,7,9-Tetrahydro-2,8-dithia-dicyclopenta[*a,g*]naphthalin (**73**) erhalten.



Im ^1H -Spektrum zeigen die CH_2 -Gruppen im Vergleich zu **69** eine Hochfeldverschiebung der Resonanzsignale um 0.3 bis 0.6 Einheiten. Die Lage der Resonanzsignale für die aromatischen Protonen ist dem der vorherigen Naphthaline sehr ähnlich.

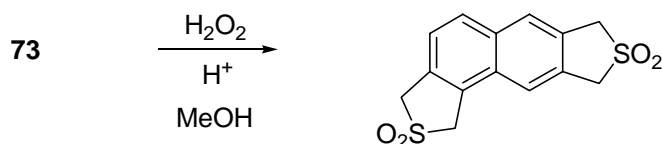
Die Analyse des ^1H NMR-Spektrums ergibt für die CH_2 -Gruppen Absorptionen als Singulettis bei 4.30 (H-7), 4.31 (H-1), 4.37 (H-9) und 4.39 (H-3). Die beiden orthoständigen aromatischen

**73**

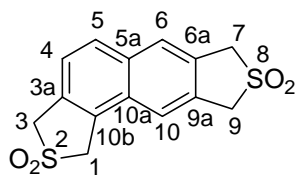
Protonen absorbieren als Dubletts bei 7.23 (H-4) und 7.58 (H-5) mit einer Kopplungskonstante von 8.4 Hz. Die Protonen in den Positionen 6 und 10 werden als Singulett bei 7.52 und 7.65 wahrgenommen. Das ^{13}C NMR-Spektrum ergibt für die CH_2 -Gruppen Signale bei 37.2 (C-7) und 39.4 (C-3), wobei die Signale bei 37.48 und 37.50 für die Positionen C-9 und C-1 sehr ähnliche

Verschiebungen aufweisen. Die aromatischen Kohlenstoffatome werden bei 119.3 (C-10), 122.7 (C-4), 123.2 (C-6), 127.4 (C-5), 129.2 (C-10a), 131.5 (C-5a), 135.2 (C-10b), 137.6 (C-3a), 139.0 (C-6a) und 140.2 (C-9a) registriert und können mit Hilfe der DEPT-, HMBC- und HSQC-Spektren zugeordnet werden. Die restlichen Daten sind im Versuchteil (Kap. 5.2.13) zusammengefasst.

Das Sulfid **73** kann nun durch eine weitere Standardreaktion, die Oxidation mit H_2O_2 , in das Sulfon **71** übergeführt werden.

**71** (30%)

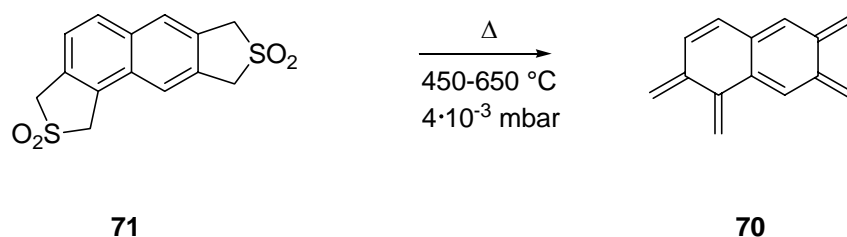
Das Sulfon **71** zeichnet sich durch sehr schlechte Löslichkeit und durch einen sehr hohen Schmelzpunkt aus. Im ^1H NMR-Spektrum zeigt sich in Trifluordeuterioessigsäure bei 4.82, 4.83, 4.86 und 5.02 jeweils ein Singulett für die CH_2 -Gruppen. Die Resonanzfrequenzen der



beiden orthoständigen aromatischen Protonen 4- und 5-H werden bei 7.54 und 8.00 als Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 8.6 Hz beobachtet. Die anderen beiden aromatischen Protonen in den Positionen 6 und 10 werden als Singulett bei 7.86 und 8.02

wahrgenommen. Aufgrund von Reaktionen des Lösungsmittels mit **66** kommt es auch zu einem hohen Grundrauschen, so dass keine sehr guten Auflösungen erreicht wurden. Die Zuordnung der Signale im ^{13}C NMR-Spektrum erfolgt mit Hilfe der DEPT-Spektren. Aufgrund des hohen Grundrauschens konnten keine mehrdimensionalen NMR-Spektren aufgenommen werden. Man beobachtet für die CH_2 -Gruppen (C-1,-3,-7,-9) Verschiebungen bei 58.0, 58.5, 58.6 und 60.2. Was die aromatischen Kohlenstoffatome betrifft, werden die CH-Gruppen bei 125.8, 128.9, 129.0 und 131.8 beobachtet. Die quartären aromatischen Kohlenstoffatome absorbieren bei 118.7, 119.9, 123.9, 131.5, 132.5 und 135.8. Im Massenspektrum zeigt sich für die

Verbindung ein Massenpeak von 308 ($C_{14}H_{12}O_4S_2$). Die Fragmentationspeaks von 244 [$M^+ - SO_2$] und 180 [$M^+ - 2 SO_2$], durch die nacheinander stattfindende Abspaltung der Sulfongruppen um jeweils 64 Masseneinheiten, im Molekül lassen sich gut nachvollziehen. Die restlichen Daten sind im Versuchsteil (Kap. 5.2.13) zusammengefasst.



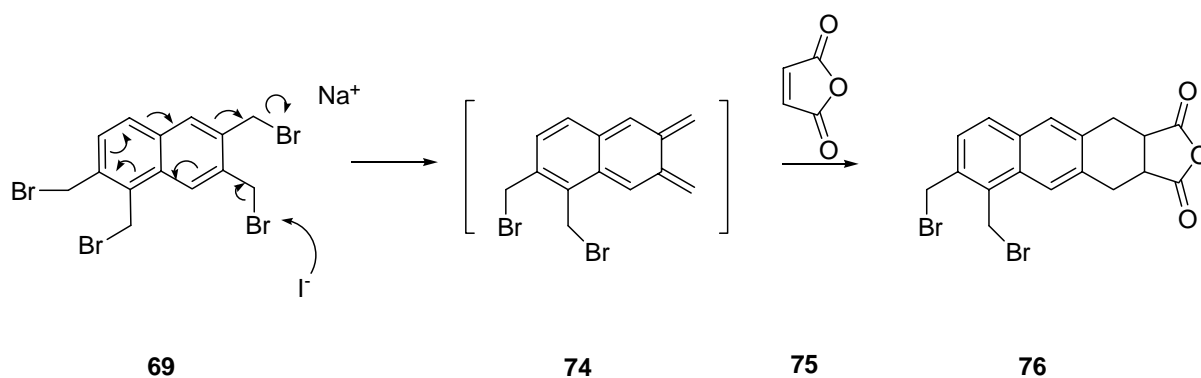
Um die reaktive Spezies **70** nachzuweisen, wurde die Verbindung **71** den Bedingungen der Sulfonpyrolyse unterzogen. Aufgrund zu geringer Substanzmengen blieb der Nachweisversuch mittels NMR-Spektroskopie erfolglos. Somit wurde auf den indirekten Nachweis durch Abfangen der reaktiven Spezies **70** ausgewichen (s.u.).

2.2.3 Möglichkeiten zur Generierung *o*-chinoider Intermediate

Für die direkte Debromierung von Vorstufen wie **69** bieten sich verschiedene Verfahren an.

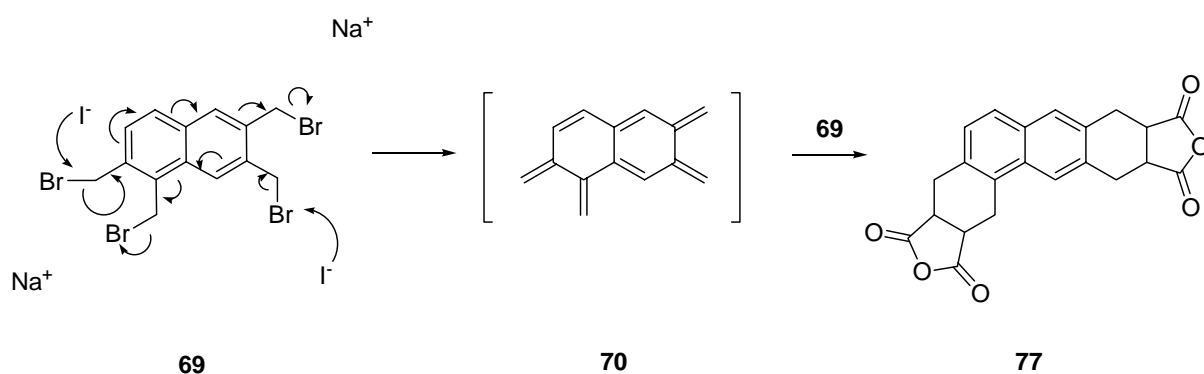
- Eliminierungsmechanismus mit einem Iodid-Ion^[33a,33b]
- Eliminierung mit einem Stannyl-Anion in DMF^[34]
- Umsetzung mit Cr^{3+} zur Eliminierung^[35]
- Umsetzung mit Zn^[36]

Im ersten Fall greift das Iodid einen Bromsubstituenten an. Über das konjugierte System wird gleichzeitig der in orthobenzylischer Stellung befindliche zweite Bromsubstituent als Bromid unter Bildung eines *o*-Chinodimethan-Systems **74** abgespalten.



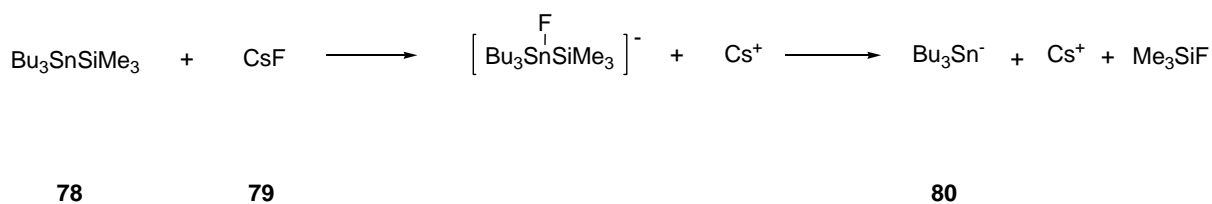
Schema 7: Mechanismus der Debromierung von 1,2,6,7-Tetrakis(bromomethyl)naphthalin (**69**) mit NaI.

Natürlich ist auch zuerst die Eliminierung in den 1,2-Positionen von **69** über das entsprechende Intermediat **74** möglich, und somit eine stufenweise Reaktion mit Maleinsäureanhydrid (**75**) wie in *Schema 7* angedeutet. Bei höherer Iodid Konzentration ist auch eine simultane Reaktion unter Erzeugung **70** denkbar (*Schema 8*).



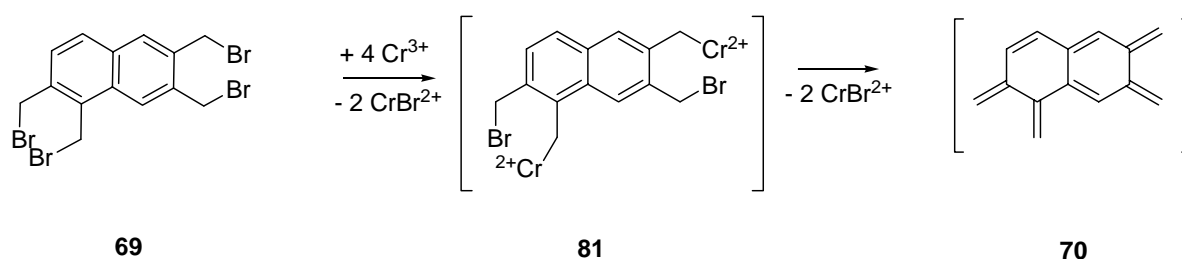
Schema 8: Mechanismus der simultanen 1,4-Eliminierung mit NaI von 1,2,6,7-Tetrakis(bromomethyl)naphthalin (**69**).

Maleinsäureanhydrid (**75**) sollte reaktiv genug sein, um **70** in einer Diels-Alder-Reaktion abzufangen. Gleichgültig welcher Mechanismus bevorzugt wird: die Eliminierung sollte zu Verbindung **77** führen. In der Praxis zeigt sich jedoch in Gegenwart von Acetylendicarbonsäuredimethylester (**43**) oder Maleinsäureanhydrid (**75**) leider keine Reaktion. Eine alternative Methode geht von Trimethylsilyltributylstannan (**78**) und Caesiumfluorid (**79**) aus, wodurch ein reaktives Stannyl-Anion (**80**) gebildet wird, das nun statt des Iodids an einem der Bromsubstituenten angreift (*Schema 9*).



Schema 9: Reaktion zur Generierung des Stannyl-Anions (**80**).

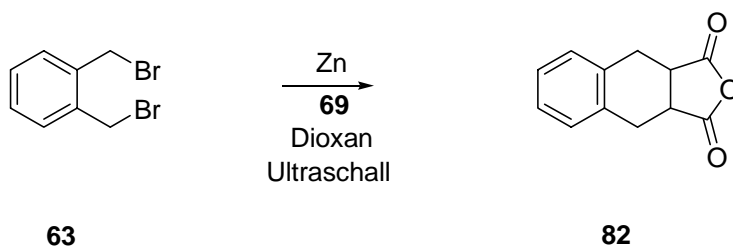
Die Reaktion sollte nun wie oben mit Iodid stattfinden. Die Ergebnisse dieser Reaktion sind jedoch genauso wenig erfolgreich. Das Tetrabromid geht erneut keine Reaktion ein. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Umsetzung des Tetrabromids **69** mit Cr^{3+} . Der mechanistische Ablauf kann folgendermaßen aussehen (Schema 10).



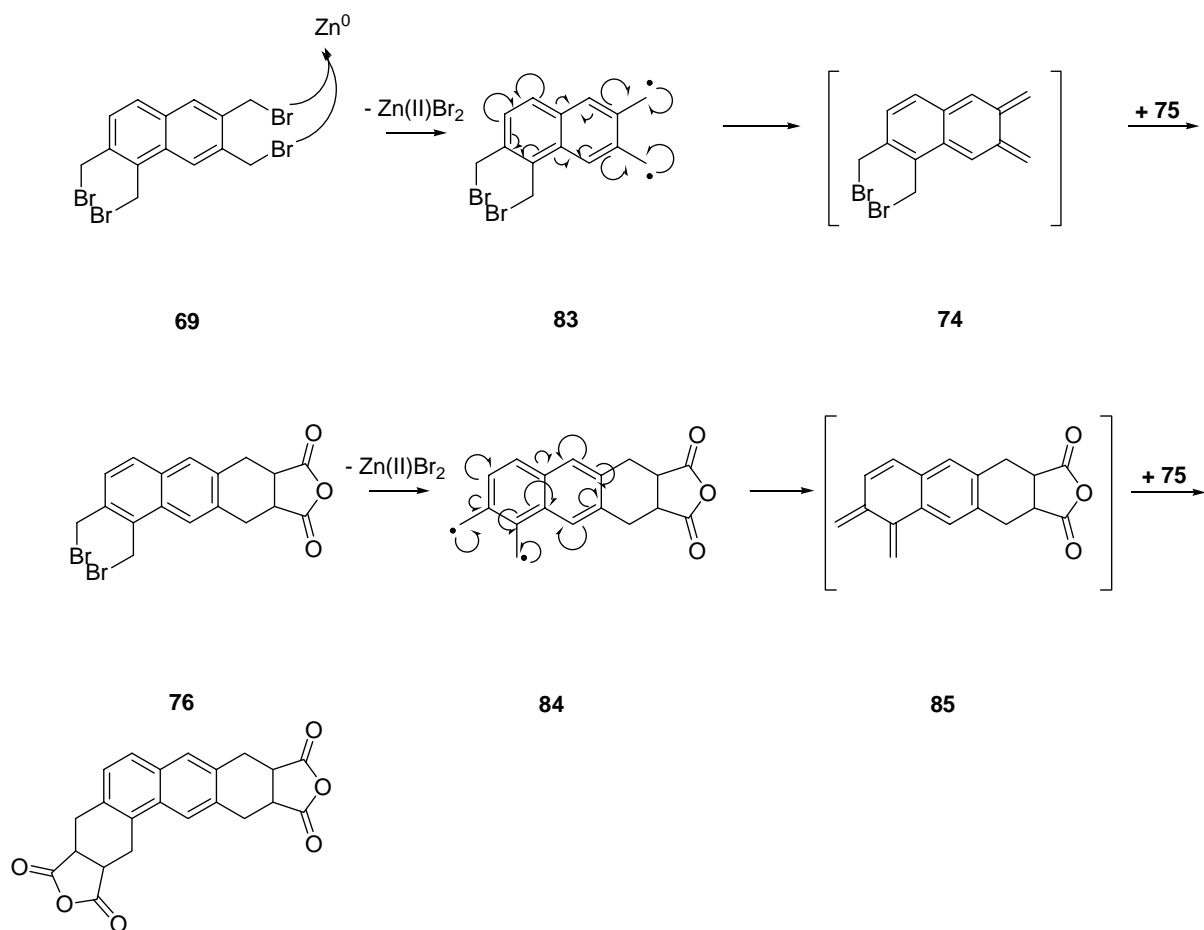
Schema 10: Mechanismus zur Debromierung von 1,2,6,7-Tetrakis(bromomethyl)naphthalin (**69**) mit CrCl_3 .

Im ersten Schritt könnte eine Metallierung zu **81** stattfinden unter Abspaltung von Chrombromid. Anschließend findet wiederum eine 1,4-Eliminierung statt, wodurch sich die orthoquinoiden Systeme **70** ausbilden können. Das reaktive Intermediat kann dann wie oben durch eine Diels-Alder-Reaktion abgefangen werden. Das Experiment zeigt tatsächlich eine Reaktion des Tetrabromids mit Chrom(III)-chlorid in siedendem THF in Gegenwart von Acetylendicarbonsäuredimethylester (**43**). Allerdings können die entstehenden Produkte nicht eindeutig identifiziert werden. Das NMR Spektrum deutet durch Auftreten von breiten Peaks auf eine höhermolekulare Verbindung hin. Die Dünnschichtchromatographie als auch die GC-MS-Analyse gibt keine Hinweise auf die zu erwartenden Produkte. Führt man die gleiche Reaktion mit 1,2-Bis(bromomethyl)benzol (**63**) durch, konnte das zu erwartenden Abfangprodukt **65** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**43**) nachgewiesen und isoliert werden. Da die Herstellung des Tetrabromids **69** aufwendig ist, empfiehlt es sich, eine andere effektivere Methode zu suchen, um Intermediat **70** zu generieren. Die älteste Methode zur Erzeugung *o*-chinoider Intermediate, besteht in der Umsetzung von 1,2-

Bis(brommethyl)benzol **63** mit aktiviertem Zink. Denkbar und möglich hierfür sind auch andere Metalle.

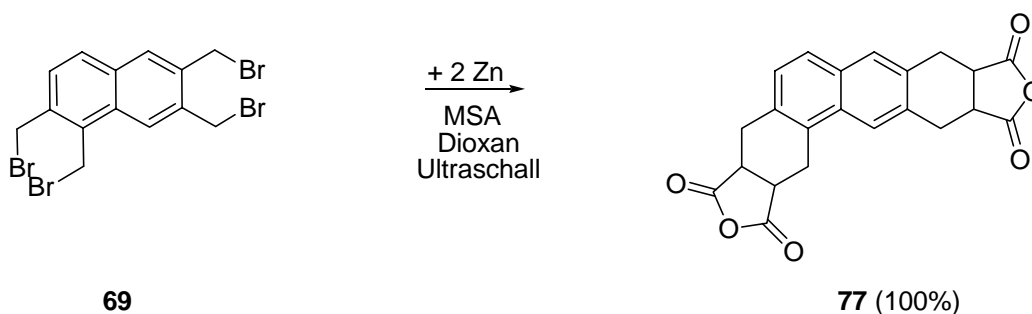


Angewendet auf unser System erwarten wir, wie im folgenden *Schema 11* zu sehen ist, folgenden Mechanismus:

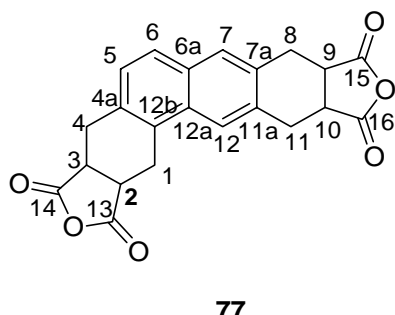


Schema 11: Mechanismus der stufenweisen ablaufenden Debromierung von 1,2,6,7-Tetrakis(brommethyl)naphthalin (**69**) mit Zn.

Das *o*-chinoide System **69** kann sich zuerst in 6,7-Position ausbilden, so dass der Diels-Alder Angriff aus linearer Richtung erfolgen kann. Alternativ ist auch ein *o*-chinoides System in 1,2-Position des Naphthalins denkbar, so dass der Diels-Alder-Angriff zuerst aus angularer Richtung erfolgt und danach das Zink mit den benzylicischen Bromiden in den Positionen 6,7 reagiert. Da die Anwendung der modernen Verfahren und Reaktionen mehr oder weniger erfolglos blieb, kehrten wir wieder zu den Ursprüngen zurück und wendeten diese Methode auf **69** an.



Die ursprünglichen Reaktionsbedingungen^[33c] werden leicht abgewandelt, und die Reaktion in einem Ultraschallbad in Dioxan mit 10 äquivalenten Maleinsäureanhydrid über Nacht durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wird eine fast quantitative Umsetzung beobachtet.

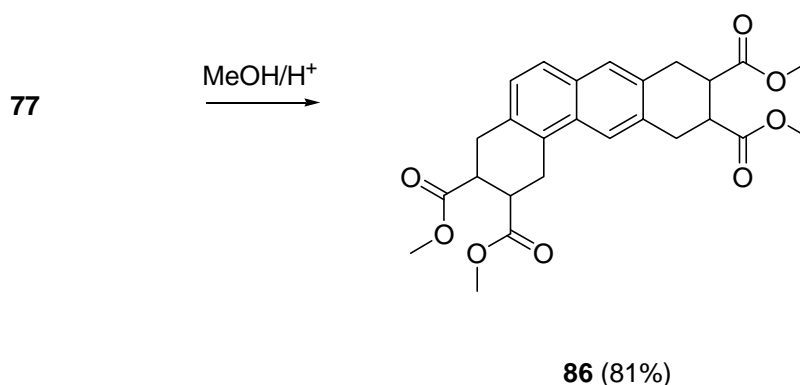


Bei der Analyse des ¹H NMR-Spektrums zeigen sich in Deuterioacetone bei 2.97-3.13 und 3.19-3.30 Multipletts für die aliphatischen Protonen im Verhältnis 2:1, sodass der erste Signalsatz den CH₂-Gruppen 1-H, 4-H, 8-H und 11-H zugeordnet werden können. Der zweite Signalsatz kann den CH-Gruppen 2-H, 3-H, 9-H und 10-H zugeordnet werden.

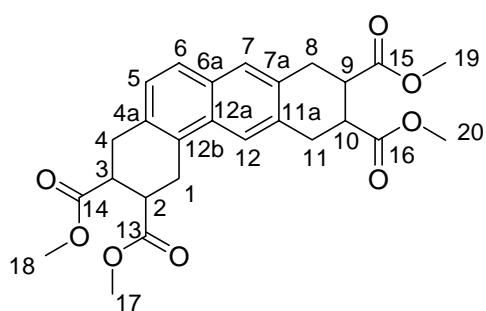
Für die beiden orthoständigen aromatischen Protonen 5-H und 6-H wird bei 7.20 ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 8.3 Hz beobachtet, wobei der eine von beiden als Multiplett von 7.60 bis 7.64 registriert wird. Die beiden paraständigen aromatischen Protonen 7- und 12-H absorbieren als Singulets bei 7.21 und 7.90. Das ¹³C NMR-Spektrum gibt gleichfalls einen Hinweis auf die Bildung des Produkts **77**. Aufgrund der begrenzten Löslichkeit von **77** in Deuterioacetone kommt es zu einer schlechten Auflösung und einem hohen Grundrauschen des ¹³C NMR-Spektrums, so dass die Zuordnung nur mit Hilfe der DEPT-Spektren unzureichend erfolgt. Die Ergebnisse sind im Versuchteil (Kap. 5.2.15) einzusehen. Im IR-Spektrum werden bei 1840 und 1775 cm⁻¹ die C=O-Valenzschwingungen registriert. Zusätzlich beobachtet man bei 1217, 1198, 1068 und 1047 cm⁻¹ –C–O–C-Valenzschwingungen. Das Massenspektrum

zeigt einen Molekülpeak $[M^+]$ von 376 mit einer Intensität von 100, sowie einen Fragmentpeak bei 348 $[M^+-C=O]$. Aufgrund der begrenzten Löslichkeit und einem hohen Grundrauschen können nicht alle Signale in den NMR-Spektren eindeutig identifiziert werden. Zur Diastereoselektivität der Reaktion lassen sich zu diesem Zeitpunkt keine eindeutigen Angaben machen. Die Klärung dieser Frage ist auch deshalb von meist geringer Bedeutung, da ja die Addukte in den Folgereaktionen eingesetzt werden.

Um die Löslichkeit zu verbessern wird das Anhydrid **77** in den Ester **86** umgewandelt.



Die spektroskopischen Daten von **86** deuten daraufhin, dass nur ein Diastereomer vorliegt. Die Estergruppen 17-,18-,19-,20-H können im ^1H NMR-Spektrum als ein Satz bei 3.66, 3.69, 3.69 und 3.70 jeweils als Singulets detektiert werden. Für die vier CH_2 -Gruppen 1-,4-,8-,11-H



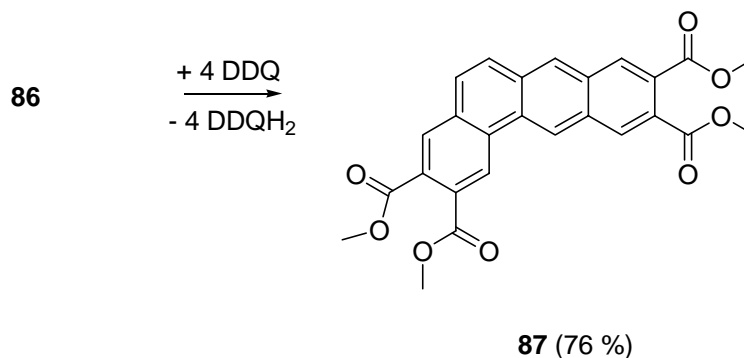
86

werden bei 3.18 bis 3.25, 3.29 bis 3.36 und von 3.38 bis 3.47 Multipletts im Verhältnis 1:3:4 registriert. Die CH -Gruppen 1-,3-,9-,10-H zeigen Signale bei 3.49-3.62 als Multipletts. Im aromatischen Bereich absorbieren die beiden orthoständigen Protonen 5-H und 6-H bei 7.11 und 7.50 als Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 8.5 Hz. Für die beiden in *para*-Position befindlichen 7- und 12-H Protonen werden Absorptionen bei 7.54 und 7.76 als Singulets

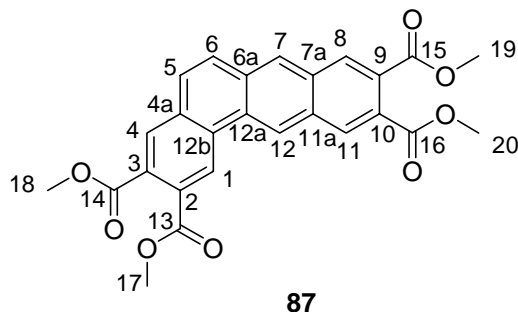
beobachtet. Das ^{13}C NMR-Spektrum zeigt für die vier CH_2 -Gruppen (C-1,-4,-8,-11) Verschiebungen in den Bereichen von 26.1 bis 30.7. Die vier CH -Gruppen (C-2,-3,-9,-10) werden bei 40.2, 40.5 und 40.9 beobachtet. Die Vermutung, dass nur ein Diastereomer vorliegt, wird durch einen Satz von vier Signalen für die vier Methylgruppen der Esterfunktionen (C-17,-18,-19,-20) bei 51.9, 52.0, 52.0 und 52.1 bestärkt. Im IR-Spektrum absorbiert die

charakteristische C=O-Valenzschwingung der Estergruppen bei 1740 cm^{-1} stark. Die weiteren Daten sind im Versuchteil (Kap. 5.2.14) einzusehen.

Anschließend wird die Verbindung **86** mit DDQ zu **87** aromatisiert.



Auch hier muss bei der Aufarbeitung unbedingt darauf geachtet werden, dass das Hydrochinon von DDQ über Aluminiumoxid filtriert wird. Die spektroskopischen Daten entsprechen den Erwartungen. Im aliphatischen Bereich erscheinen nur noch die Resonanzfrequenzen bei 3.93 und 3.94 als Singulets für die vier Estergruppen (17-,18-,19-,20-H) und im aromatischen



Bereich bei 7.62 und 7.82 als Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 9.1 Hz für die beiden orthoständigen aromatischen Protonen 5-H und 6-H. Die weiteren aromatischen Protonen 11-,12-H zeigen eine Resonanz bei 8.12 und 8.49 als Singulets. Des Weiteren beobachtet man ein Zusammenfallen der Signale für die Protonen 7-

H und 8-H zu einem Singulett. Im angularen Bereich absorbieren die paraständigen Protonen 4-H und 1-H weiter tieffeldverschoben bei 9.05 und 9.14 als Singulets. Das ^{13}C NMR-Spektrum zeigt, dass die Signale der vier Methylgruppen (C-17,-18,-19,-20) sehr dicht zusammenfallen und bei 52.8 und 52.9 registriert werden. Die beiden im angularen Benzolkern befindlichen Atome C-1 und C-4 absorbieren bei 128.5 und 129.8. Die im Anthracengrundkörper befindlichen aromatischen CH-Gruppen zeigen Verschiebungen bei 123.8 (C-6), 124.8 (C-11), 127.5 (C-12), 129.8 (C-8), 130.4 (C-7) und 131.2 (C-5). Die quartären aromatische Kohlenstoffatome absorbieren bei 129.0 (C-12b), 129.6 (C-3,-9), 129.7 (C-11a), 129.7 (C-8,-4), 130.7 (C-6a), 131.3 (C-10), 132.4 (C-6a), 131.8 (C-4a,-7a), 132.4 (C-12a) und 133.4 (C-2). Die Carbonylkohlenstoffatome (C-13,-14,-15,-16) absorbieren bei 167.8, 167.9, 167.9 und 168.8. Die Carbonylgruppen zeigen im IR-Spektrum Maxima bei 1725 cm^{-1} .

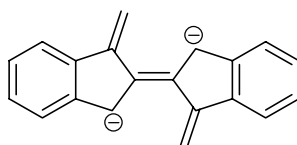
Die charakteristische -C-O-C-Valenzschwingung der Estergruppen zeigt ihre starke Absorption bei 1298 cm^{-1} . Im Massenspektrum geht das auffälligste Signal vom Molekülionenpeak $m/z = 460$ mit einer Intensität von 100 % aus. Die weiteren Daten sind im experimentellen Teil (Kap. 5.2.16) zu finden.

Prinzipiell kann die Reaktionssequenz beliebig oft wiederholt werden. Das heißt, erneute Transformation der Estergruppen in \rightarrow Alkohol \rightarrow Bromid und erneute Generierung der *o*-chinoiden Intermediate. Ein Limit dürfte nur durch die schlechte Löslichkeit der polyaromatischen Verbindungen gesetzt werden. Hinzu kommt, dass die Reaktionssequenz über einen Polyalkohol verläuft. Man muss eine Verbindung mit vier bzw. sechs Alkoholgruppen herstellen. Die Aufarbeitung wird aufwendig sein und zu Produktverlusten führen. Vorzuziehen wäre ein Verfahren, mit dem die Esterfunktionen direkt in die entsprechenden Bromide übergeführt werden können, ohne den Umweg über den Alkohol zu nehmen.

3. Auf dem Weg zum Ur-Indigo

Seitdem es A. von Baeyer 1883 nach langjähriger Arbeit gelungen war, die Struktur des Indigomoleküls aufzuklären, hat die Frage, wieso dieses so relativ kleines Molekül aus nur 20 Gerüstatomen so stabil, schwerlöslich und hochschmelzend ist und wieso es gleichzeitig bei nur 22-delokalisierbaren-Elektronen derartig langwellige Lichtabsorption aufweist, immer wieder zu neuen Experimenten und Theorien Anlass gegeben. Das wesentliche Problem ist dabei, ob für diese Eigenschaften, insbesondere die tiefe Farbigkeit, das gesamte Molekülgerüst, oder ob dafür schon ein bestimmtes Segment des Moleküls ausreicht, und der Rest die Moleküleigenschaften nur noch geringfügig beeinflusst.

Zur Klärung dieser Fragen wurden bereits zahlreiche spektroskopische Untersuchungen und quantenmechanische Berechnungen durchgeführt. Um die Rechnung zu vereinfachen, wurde zunächst mit der so genannten Kohlenstoffnäherung gerechnet, d.h. es wurde das als Substanz noch nicht bekannte, dem Indigo analoge isoelektronische Gerüst aus Kohlenstoffatomen mit 22 π -Elektronen betrachtet, das Dianion **8**, was wir im folgenden als Ur-Indigo **8** bezeichnen:

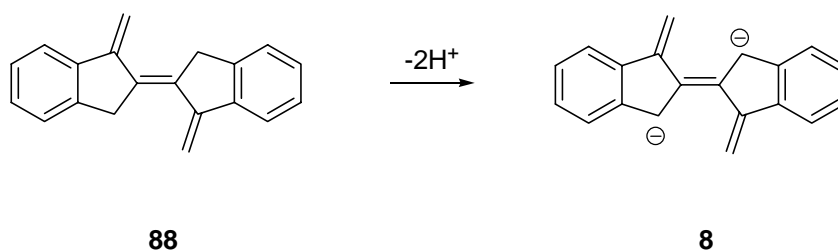


8

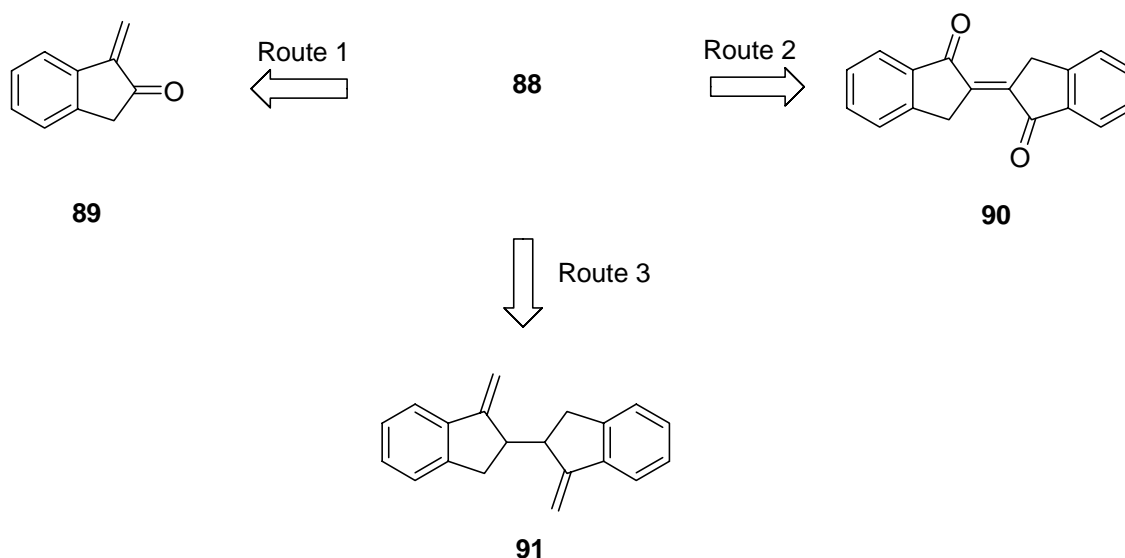
Die Berechnung liefert ein qualitativ richtiges Bild der charakteristischen indigoiden Eigenschaften, d.h. sie ergibt einen geringen Energieunterschied zwischen dem Grundzustand und dem 1. angeregten Zustand des Indigogerüsts. Betrachtet man das gleiche Gerüst unter Berücksichtigung seiner Heteroatome, so bleibt für den Gerüsttyp das schon in der Kohlenstoffnäherung gewonnene Bild und seine Eigenschaften erhalten. Danach ist der Einfluss der Heteroatome nur ein sekundärer, wenn auch wichtiger Effekt. Fundamental ist die besondere Form des π -Elektronengerüsts. Da ein solcher aus dem Indigo durch „Carbonisierung“ gewonnener isoelektronischen Allkohlenstoffindigo noch nicht bekannt ist, wäre eine Synthese ein wichtiger Beitrag für die Organische Farbstoffchemie und die Organische Chemie insgesamt.

3.1 Allgemeine Überlegungen zur Synthese des Ur-Indigos

Zur Synthese des Ur-Indigos **8** gibt es zahlreiche Möglichkeiten, wobei sich als unmittelbare Ausgangsverbindung das neutrale (*E*)-2,3-Dihydro-1-methylen-2-(1-methylen-1*H*-inden-2(3*H*)-yliden)-1*H*-inden (**88**) anbietet, aus dem sich



8 problemlos durch Anionisierung gewinnen lassen sollte.



Schema 12: Retrosynthetische Analyse des Kohlenstoffindigos (**88**).

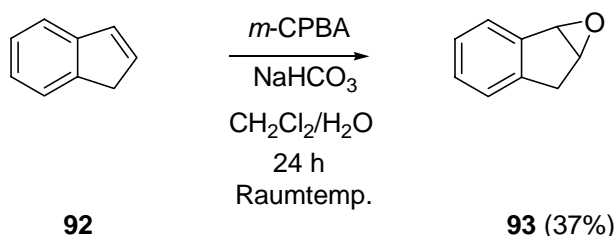
Zu den strukturell einfachsten Wegen zum Zielmolekül **88** zu gelangen, bieten sich die in *Schema 12* zusammengefassten drei Retrosynthesewege an.

1. Zerlegt man **8** in der Mitte, so könnte die Synthese über die reduktive Dimerisierung 1-Methylen-2-indanon (**89**) erfolgen (Route 1).
2. Die Einführung von semicyclischen Doppelbindungen von **88** in der letzten Stufe sollte ausgehend von (*E*)-2,3-Dihydro-2-(1-oxo-1*H*-inden-2(3*H*)-yliden)inden-1-on (**90**) das Zielmolekül liefern (Route 2).

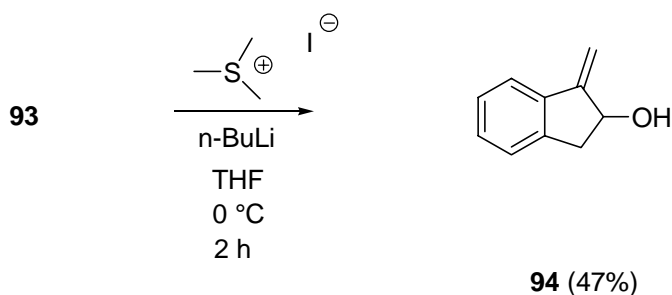
3. Generierung der letzten Doppelbindung in zentraler Position in 2,3-Dihydro-2-(2,3-dihydro-1-methylen-1*H*-inden-2-yl)-1-methylen-1*H*-inden (**91**) müsste gleichfalls zu **88** führen (Route 3).

3.2 Durchführung der 1. Syntheseroute

Ausgehend von Inden (**92**) wird zuerst eine Epoxidierung mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA) durchgeführt,^[37] die in mäßigen Ausbeuten das Oxiran **93** liefert.

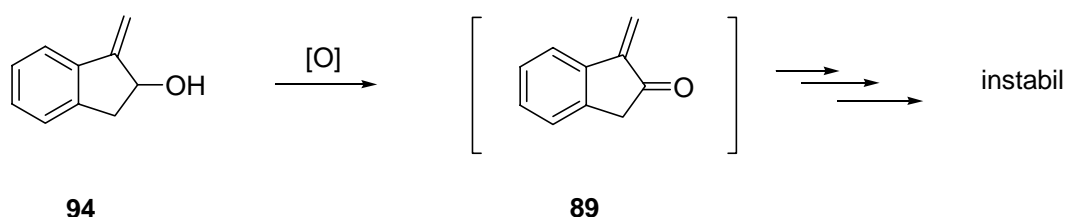


Die Struktur der literaturbekannten Verbindung ergibt sich aus den spektroskopischen Daten (Experimentalteil Kap. 5.2.28). Anschließend wird **93** mit Trimethylsulfoniumiodid in Gegenwart von Butyllithium in 2,3-Dihydro-1-methylen-1*H*-inden-2-ol (**94**) übergeführt.^[38]



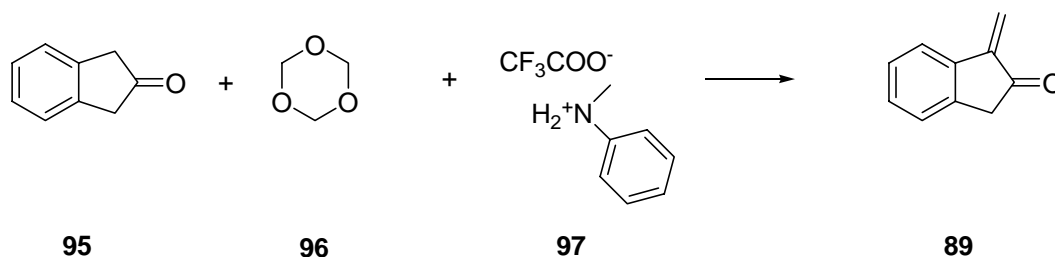
Spezifisch ist das neue Signal für die semicyclische Doppelbindung. Das ¹H NMR-Spektrum zeigt bei 5.37 und 5.65 jeweils Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 1.8 Hz. Die OH-Gruppe kann als Singulett bei 1.92 wahrgenommen werden. Die Protonen der CH₂-Gruppe werden bei 2.90 und 3.34 jeweils als Dublett von Dublett im Verhältnis 1:1 aufgespalten. Die Kopplungskonstante zur CH(OH)-Gruppe betragen 4.1 bzw. 7.4 Hz. Die CH(OH)-Gruppe zeigt eine Resonanz bei 4.98. Das aromatische Proton 7-H in unmittelbarer Nachbarschaft zur Doppelbindung zeigt bei 7.53 ein Dublett mit der Kopplungskonstante von 6.3 Hz. Die

weiteren Signale bei 7.25-7.32 werden durch starke Überlagerung der Resonanzen als Multipllett registriert. Im IR-Spektrum zeigt die OH-Gruppe Maxima bei 3356 und 3279 cm^{-1} . Die restlichen Daten sind im Versuchsteil Kap. 5.2.29 zusammengefasst. Wird der Alkohol **94** ins Keton **89** übergeführt, ist die Hälfte des Kohlenstoffindigos synthetisiert.



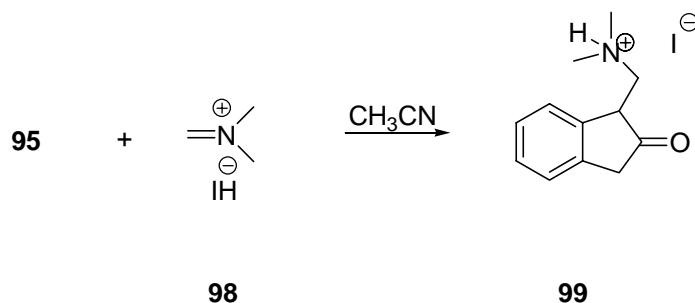
Wird der Alkohol **94** mit dem Dess-Martin-Reagenz, IBX (2-Iodoxybenzoesäure) oder Swern-Reaktion oxidiert, kann die Bildung von Verbindung **89** durch Dünnschichtchromatographie nicht verfolgt werden.^[39] Bei der Oxidation mit IBX handelt es sich um eine Modifikation vom Dess-Martin-Reagenz. Da das Keton **89** unpolarer als **94** ist, sollte ein höherer R_F -Wert dafür zu erwarten sein. Weder die GC/MS-Analyse noch das NMR-Spektrum liefern Hinweise auf die Verbindung **89**. Das charakteristische Signal für die Doppelbindung ist im NMR Spektrum nicht mehr zu beobachten. Wird die Oxidation mit dem Dess-Martin-Reagenz bei 0 °C durchgeführt, so beobachtet man in der Dünnschichtchromatographie kurzzeitig die Bildung einer neuen Verbindung. Wird die Reaktionszeit verlängert oder wird rasch nach Abschluß der Oxidation aufgearbeitet, so kann die neue Substanz nicht mehr detektiert werden. Auch **94** ist verschwunden. Der Reaktionsrückstand kann nicht eindeutig zugeordnet werden. Ebenso bleiben Versuche, das Rohprodukt nach seiner unmittelbaren Detektion durch Dünnschichtchromatographie nach schneller Filtration und Konzentration bei tiefen Temperaturen einer McMurry-Reaktion zu unterziehen, erfolglos. Schließlich führt auch die Swern-Oxidation zu keinem besseren Resultat.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, ausgehend von 2-Indanon (**95**), die Methylengruppe in α -Position einzuführen. Dieses könnte durch basen-katalysierte Kondensation mit Formaldehyd oder durch eine Mannich-artige- α -Aminoalkylierung, gefolgt von einer Quartärnierung und β -Eliminierung der Dialkylaminogruppe geschehen.



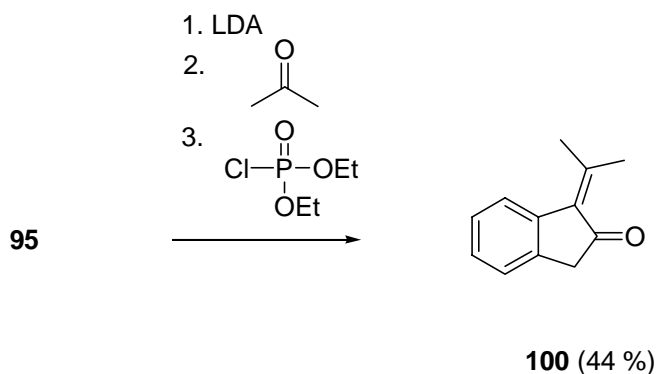
Eine Literaturrecherche versprach als größten Erfolg, um eine Methylengruppe in α -Position einzuführen, die Reaktion des Ketons **95** mit Trioxan (**96**) in Gegenwart von *N*-Methylanilinium und Trifluoressigsäure (**97**).^[40] Angewandt auf 2-Indanon (**90**) können jedoch weder **89** noch **95** detektiert werden. Das entstehende Produktgemisch spricht für Dimerisierungen und Polymerisierungen. Aus der Chemie des Cyclopentanons und Cyclohexanons ist bekannt, dass Substituenten in α -Position zur Carbonylgruppe einen stabilisierenden Einfluß auf α -Methylenketone haben. Möglicherweise führt also die Reaktion von α -alkylierten Derivaten von **95** zum Erfolg.

Ebenso unbefriedigend verläuft die Kondensation, wenn man **95** mit dem Eschenmosersalz **98** umsetzt.^[41]



Zwar wird durch die Reaktion das Alkylierungsprodukt **99** erhalten, jedoch scheitern alle Versuche, das freie Aminoketon von **99** herzustellen. Die Literaturdaten von **99** stimmen mit den experimentellen Daten überein.^[41] Die Probleme bei der Herstellung des 1-Methylenketons **89** geben einen Hinweis auf die Verhältnisse beim Kohlenstoffindigo **88**, in dem eine noch höhere Elektronendichte herrschen und der deshalb noch empfindlicher sein sollte.

Werden hingegen die Olefinprotonen in **89** durch zwei Methylgruppen ersetzt, so lässt sich das α -Methylenketon **100** in moderater Ausbeute durch Kondensation von **95** mit Aceton herstellen.



Hierbei wird zunächst 2-Indanon (**95**) mit LDA deprotoniert, dann gibt man Aceton hinzu und führt eine Aldol-Reaktion durch. Durch anschließende Zugabe von Diethylchlorphosphat gelingt die Dehydratisierung in einem Schritt zur Verbindung **100**,^[42] dessen Struktur durch

die spektroskopischen Daten bestätigt wird. Bei 2.31 und 2.50 absorbieren im ¹H NMR-Spektrum die beiden Methylgruppen 9-H und 10-H als Singulett. Das Signal für die CH₂-Gruppe 3-H liegt ebenfalls als Singulett bei 3.49 vor. Das aromatische Proton 7-H absorbiert als Dublett bei 7.61 mit einer Kopplungskonstante von 7.6 Hz. Aufgrund starker Überlagerung der Resonanzfrequenzen wird für die anderen aromatischen Signale bei 7.22 bis 7.25 für 4-H, 7.25 bis 7.28 für 5-H und 7.28 bis 7.33 für 6-H keine leicht interpretierbaren Kopplungsmuster wieder gefunden und die Signale daher als Multiplett wahrgenommen. Die Resultate des ¹³C NMR-Spektrums zeigen für die beiden Methylgruppen C-9 und C-10 Verschiebungen bei 23.5 und 25.2. Die CH₂-Gruppe C-3 absorbiert bei 43.1. Im aromatischen Bereich werden Signale bei 124.3 (C-7), 125.0 (C-6), 127.0 (C-5), 127.2 (C-4), 140.9 (C-7a) und 149.9 (C-3a) registriert. Die beiden olefinischen Protonen absorbieren bei 131.5 für C-8 und 136.7 für C-1. Die Carbonylgruppe absorbiert im IR-Spektrum bei 1701 cm⁻¹. Die restlichen Daten sind im Versuchsteil Kap. 5.2.34 zusammengefasst.

Es handelt sich bei **100** um einen kristallinen Feststoff, der im geschlossenen Gefäß im Kühlfach haltbar ist.

Da von **100** durch langsames Verdunsten einer Chloroformlösung Einkristalle erhalten werden konnte, wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Das Resultat zeigt *Abbildung 2*.

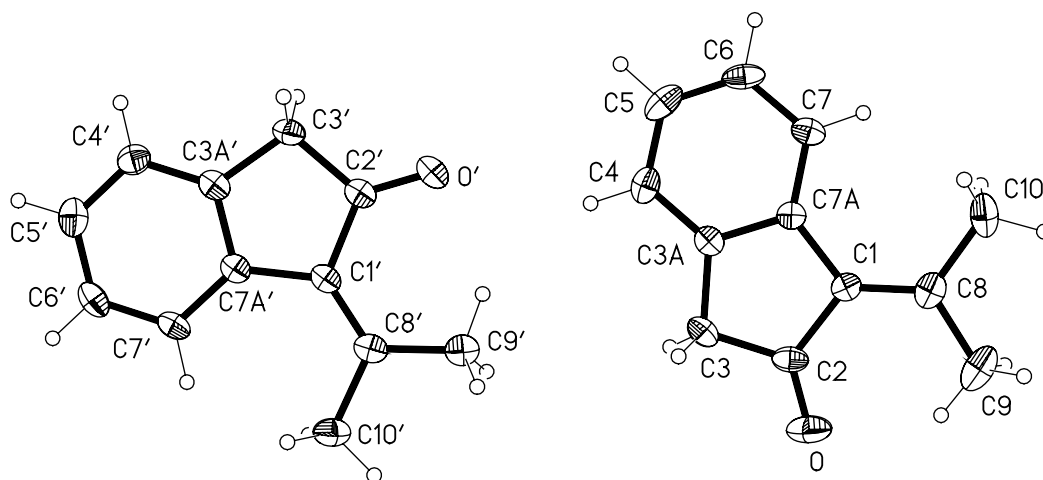
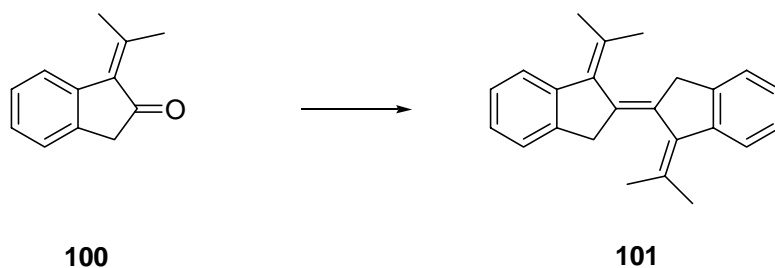


Abbildung 2: Kristallstrukturanalyse von 1-Isopropylidenindan-2-on (**100**).

Aus den röntgenstrukturanalytischen Daten geht eine maximale Verdrillung von 11.6 ° der Doppelbindung der Isopropylidengruppe gegenüber dem Aromaten hervor.

Führt man eine reduktive Dimerisierung mit **100** durch, so sollte sich das Dimer **101** gewinnen lassen, indem erstmalig der Chromophor des Ur-Indigos **8** vorläge (*Schema 13*):

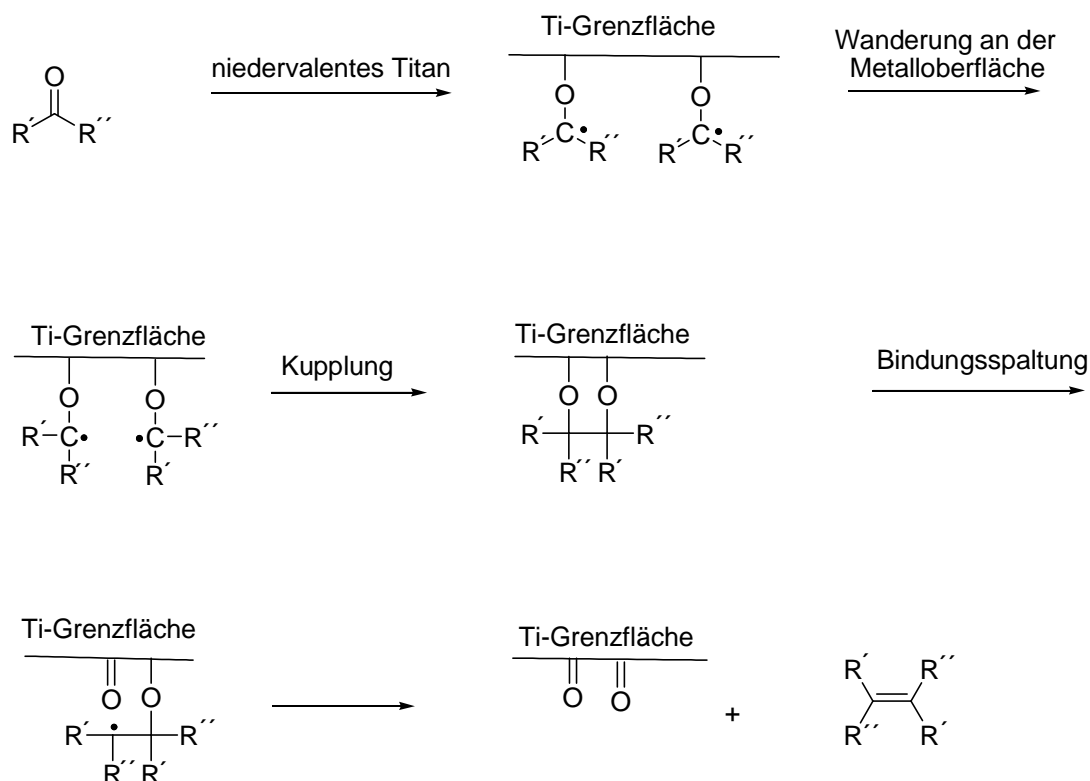


Schema 13: Reduktive Dimerisierung von **100** zum Ur-Indigoderivat **101**.

3.2.1 Die McMurry-Reaktion von **100**

Als McMurry-Reaktion wird die Kupplung zweier Carbonylverbindungen mit einer niedervalenten Titanverbindung zu einem Olefin bezeichnet.^[43] Nach dem heute allgemein akzeptierten Mechanismus erfolgt die Reduktion als Oberflächenreaktion an einer Titan(0)-

Grenzfläche, die *in situ* aus Titan(IV)-chlorid oder Titan(III)-chlorid durch Umsetzung mit einem Reduktionsmittel entsteht (Schema 14).

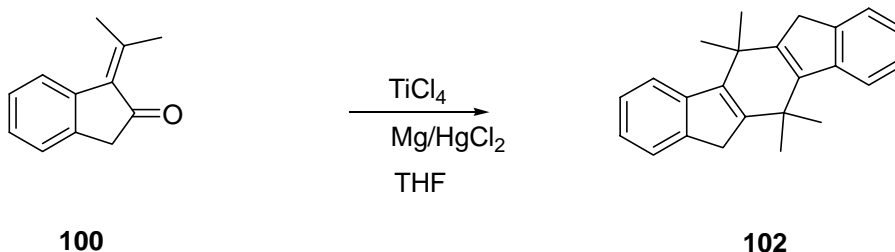


Schema 14: Mechanismus der McMurry-Reaktion.^[44]

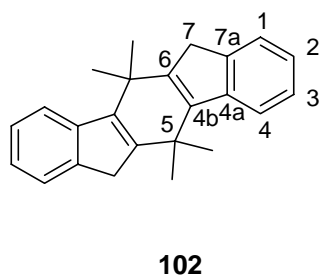
Im ersten Schritt werden die Carbonylkomponenten durch das Ti(0) an der Grenzfläche zu Ketylradikalen reduziert. Diese können sich an der Metalloberfläche bewegen und somit miteinander kombinieren. Triebkraft der Reaktion ist die Bildung der stabilen Titan-Sauerstoff-Bindung. Abschließend wird das Olefin durch die Bindung der ursprünglichen Carbonylsauerstoffatome an der Titanoberfläche freigesetzt. Die *in situ* Herstellung des Reagenzes hat den Vorteil, nicht durch Sauerstoff „vergifteten“ Katalysator zu erzeugen.

Die Praxis zeigt allerdings, dass bei dieser Reaktion häufig Komplikationen auftreten. Bei Verwendung anderer Substrate müssen die geeigneten Reaktionsbedingungen (Ti-Quelle, Reduktionsmittel, Lösungsmittel) optimiert werden. Die Reaktion ist häufig schlecht reproduzierbar. Trotz dieser Nachteile stellt die McMurry-Reaktion einen wichtigen Beitrag zur Synthese von Olefinen dar.

Wird Verbindung **100** den Bedingungen der McMurry-Reaktion unterzogen, so findet man nicht das Dimer **101**, sondern überraschenderweise den Kohlenwasserstoff **102**.



Für die Bildung von **102** sprechen folgende spektroskopische Daten: Die Methylgruppen 8-H absorbieren im ^1H NMR Spektrum bei 1.64 als Singulett. Die CH_2 -Gruppe 7-H zeigt bei 3.49 ebenfalls ein Singulett. Das Integralverhältnis der Methylgruppen zur CH_2 -Gruppe beträgt 3:1.



Im aromatischen Bereich absorbieren 1-H und 4-H bei 7.47 und 7.57 als Dubletts jeweils mit einer Kopplungskonstante von 7.3 Hz. Bei 7.12 und 7.26 werden die Signale für 3-H und 2-H als Dublett von Triplets wahrgenommen. Es werden 3J und 4J – Kopplungskonstanten von 1 und 7.4 Hz registriert. Die Analyse des ^{13}C NMR-Spektrums ergibt für die Methylgruppen C-8 Absorptionen bei 28.0. Die CH_2 -Gruppe C-7 absorbiert bei 35.4.

Das quartäre Kohlenstoffatom C-5 zeigt eine Verschiebung bei 35.7. Im aromatischen Bereich absorbieren die CH-Gruppen (C-1,-2,-3,-4) bei 121.2, 125.9, 123.7 und 139.9. Für die beiden quartären C-Atome C-4a und C-7a beobachtet man eine Verschiebung bei 143.9 und 147.9. Die beiden olefinischen Atome C-4b und C-6 absorbieren bei 143.7 und 139.6.

Das IR-Spektrum belegt, dass die Carbonylgruppe verschwunden ist. Das Massenspektrum mit dem Molekülionenpeak bei $m/z = 312$ beweist, dass eine reduktive Dimerisierung stattgefunden hat. Wenn man davon ausgeht, dass in den NMR-Spektren die Signale für die Methylgruppen zusammenfallen, so könnten die Daten auch für **101** sprechen. Den endgültigen Strukturbeweis liefert allerdings erst die Röntgenstrukturanalyse (siehe *Abbildung 3*).

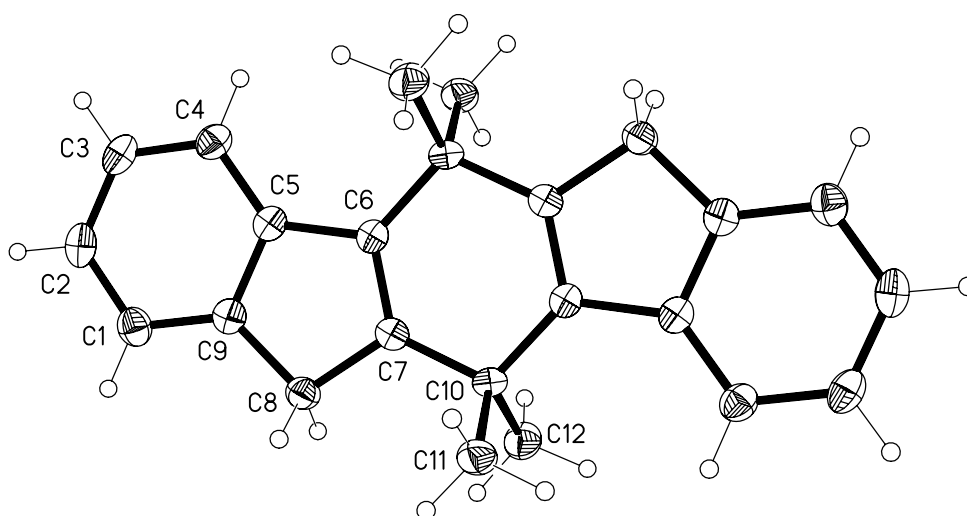
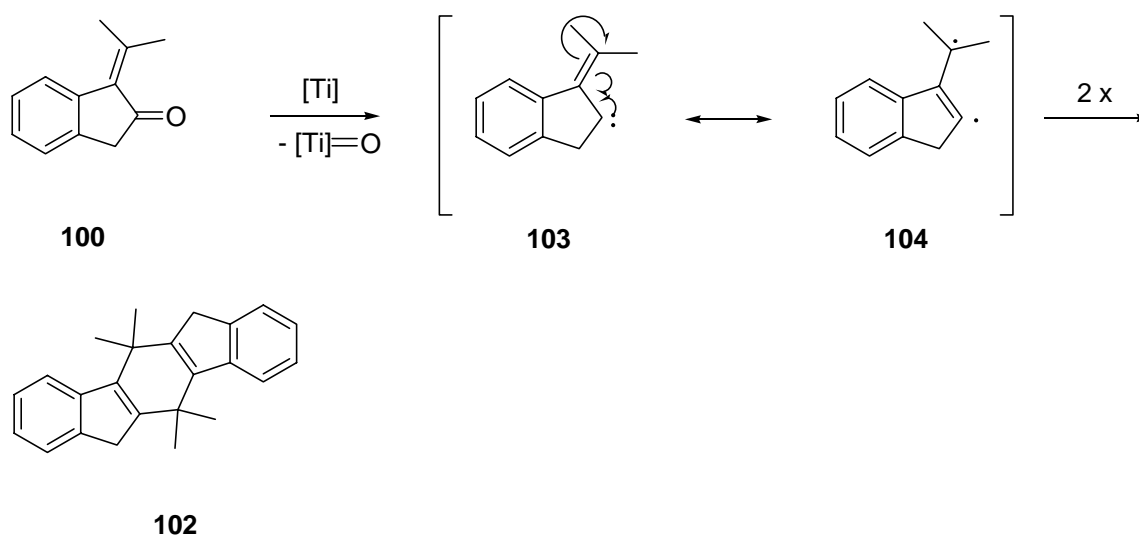


Abbildung 3: Kristallstruktur von 5,5,11,11-Tetramethyl-5,6,11,12-tetrahydro-indeno[1,2-*b*]fluoren (**102**).

Durch langsames Verdunsten einer Chloroformlösung von **102** wurden Kristalle erhalten, die eine Röntgenstrukturanalyse erlaubten. Bindungslängen und Bindungswinkel zeigen keine Abweichungen von den Standardwerten. Bei Betrachtung der Torsionswinkel wird zwischen C(2)-C(1)-C(9)-C(8) eine Abweichung aus der Ebene um 2.74° beobachtet. Zwischen C(10)-C(7)-C(8)-C(9) beträgt dieser Wert 0.01° und bei C(6)-C(7)-C(10)-C(6') 0.11° . Bei C(8)-C(7)-C(10)-C(6') beträgt diese Abweichung 0.56° . Aus den Daten geht hervor, dass **102** durch eine planare Struktur charakterisiert ist. Die restlichen Daten sind im Kapitel 6.4 zusammengefasst.



Schema 15: Möglicher Mechanismus der McMurry-Reaktion von 1-Isopropylidenindan-2-on (**100**).

Das Indanon **100** wird analog dem oben beschriebenen Mechanismus an der Titanoberfläche zu einem Vinylcarben **103** reduziert (*Schema 15*). Carben-Zentren in Nachbarschaft zu Doppelbindungen cyclisieren häufig zu Cyclopropenen. Um eine Vorhersage über mögliche Reaktionsmechanismen und Reaktionsprodukte zu treffen, wurden AM1-Rechnungen durchgeführt (*Tabelle 1*). Eine Cyclisierung zu einem Indenocyclopropen **105** würde zu einer deutlich höheren Bildungsenthalpie führen als die der McMurry-Produkte **101** und **106**, für die überrascht wie wenig sie sich unterscheiden. Nun besteht die Möglichkeit der Dimerisierung zweier Carbene **103** zu **101** und **106** oder eine Stabilisierung durch Resonanz. Von den beiden Strukturen dürfte **104** die größere Rolle spielen. Durch Kombination bildet sich schließlich das Dimer **102** aus, welches energetisch deutlich niedriger liegt als die indigoiden Produkte **101** und **106**. Das Dimer **107** wurde nicht beobachtet.

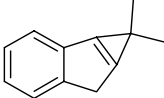
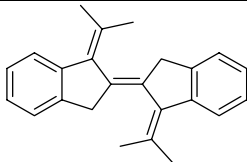
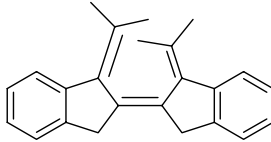
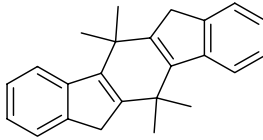
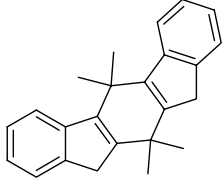
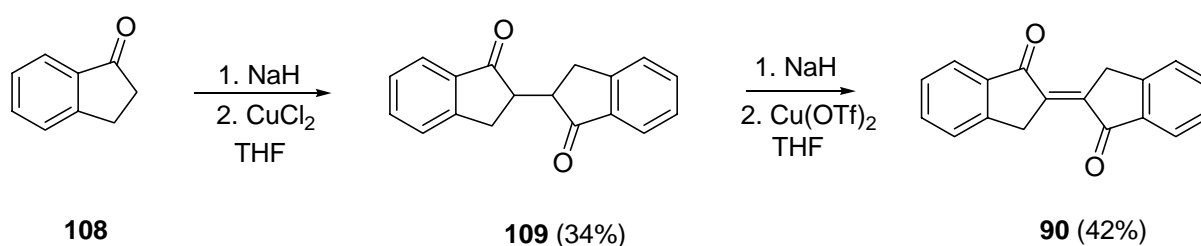
Verbindung	ΔH_f° (kcal/mol)
105 	173.49
101 	85.39
106 	85.63
102 	76.66
107 	76.85

Tabelle 1: Durch die semiempirische AM1-Rechnungen bestimmte Standardbildungsenthalpien möglicher Produkte der McMurry-Reaktion von **100**.

3.3 Durchführung der 2. Syntheseroute

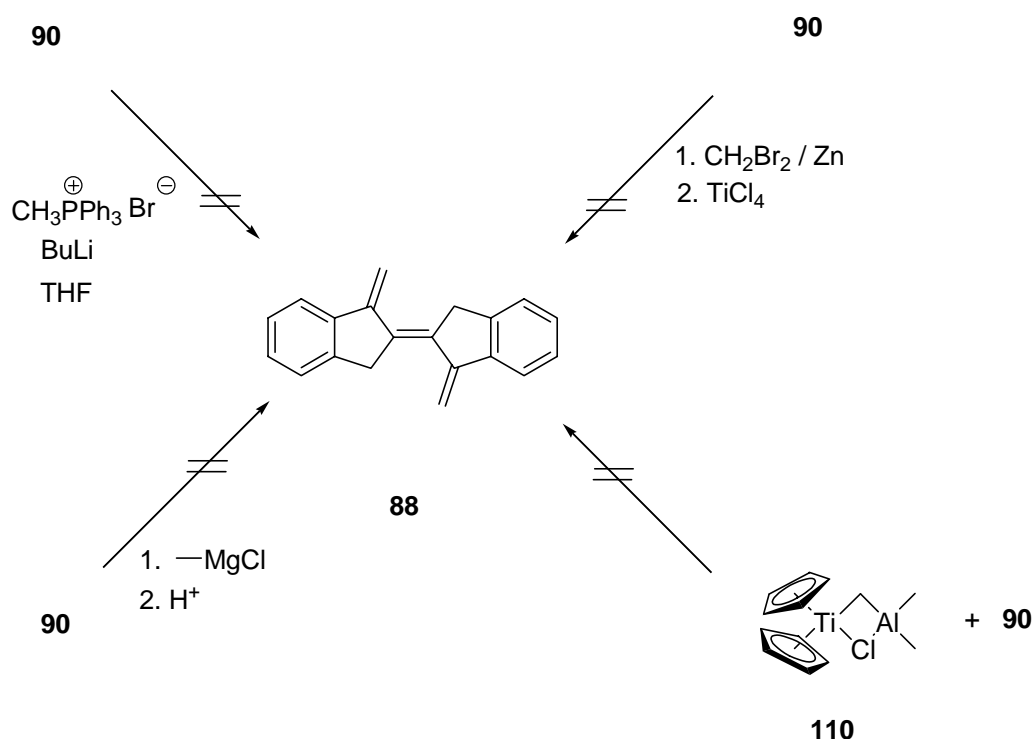
Ein alternativer Zugang zu Verbindung **88** sollte über das Diketon **90** möglich sein.^[45] Die Dimerisation von **108** gelingt durch oxidative Verknüpfung des aus dem Keton durch Behandeln mit NaH hergestellten Enolats. Das Dimer von **108** liegt als Diastereomerenpaar vor, dessen Trennung durch Säulenchromatographie möglich ist. Da aber im nächsten Schritt der Synthese die stereochemische Information ohnehin verloren geht, wird auf die Trennung verzichtet.



Im ^1H NMR-Spektrum von **109** werden für die CH-Gruppen bei 2.47 bis 2.98 aufgrund starker Überlagerung der Resonanzsignale nur Multipletts registriert. Ebenso verhält es sich für die CH_2 -Gruppen, die eine Verschiebung bei 3.18-3.58 erzeugen. Die aromatischen Protonen treten bei 7.38 bis 7.81 in Resonanz, und werden als Multipletts wahrgenommen. Besonders gut kann das Diastereomerenpaar im ^{13}C NMR-Spektrum beobachtet werden, wo ein doppelter Signalsatz gemessen wird. Als Beispiel seien die CH_2 - und CH-Gruppen bei 28.2 und 30.8 sowie 47.0 und 48.2 erwähnt. Die Carbonylkohlenstoffatome zeigen eine Verschiebung bei 206.2 und 207.3. Eine Unterscheidung der übrigen aromatischen Signale gelingt anhand der DEPT-Spektren.

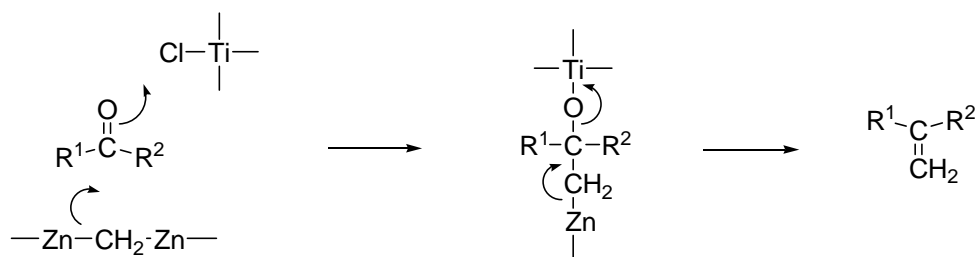
Die Dehydrierung von **109** zu **90** gelingt wie zuvor auf ähnlichem Wege. Anstelle von CuCl_2 wird jedoch jetzt $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ verwendet, das weniger Nebenprodukte liefert als das Chlorid. Die Aufarbeitung von **109** gelingt durch Säulenchromatographie. Um bei der Synthese von **90** das Auftreten möglicher chlorierter Nebenprodukte zu vermeiden, wird hier das teurere $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ verwendet. Nach Bildung des Dienolats von **109**, kann nach Zugabe von $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ das *cis*- oder *trans*-Diketon von **90** hergestellt werden. Wird das $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben, kann die *cis*-Verbindung beobachtet werden. Bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ werden beide Verbindungen nebeneinander beobachtet. Gibt man das $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ bei Raumtemp. zu, so wird ausschließlich das *trans*-Produkt **90** isoliert werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein und sind im Versuchsteil Kap. 5.2.22 zusammengefasst.^[45]

Eine Reinigung der Substanz durch Säulenchromatographie an Kieselgel oder Aluminiumoxid scheiterte. Das Produkt kann nicht mehr eluiert werden. Aus diesem Grund muss nach Entfernung der anorganischen Komponenten, das Rohprodukt aus Methanol umkristallisiert werden. Identifiziert wird **90** im ^1H NMR-Spektrum durch das Singulett bei 4.26 für die CH_2 -Gruppen und die Signale für die aromatischen Protonen bei 7.51 und 7.80 als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 7.7 und 7.6 Hz, sowie als Doppeldublett bei 7.56 mit den Kopplungskonstanten von 7.7 und 1.1 Hz. Ein aromatisches Signal bei 7.31 bis 7.40 wird nur als Multipllett wahrgenommen. Im Schwingungsspektrum absorbiert die Carbonylgruppe bei 1711 cm^{-1} stark. In Deuteriochloroform ist die Verbindung nur schlecht löslich. Durch Einführung von Methylengruppen in **90** wäre das Grundgerüst für den Kohlenstoffindigo hergestellt.



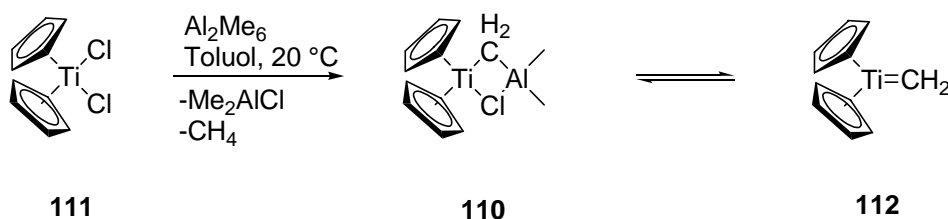
Schema 16: Verschiedene Versuche, das Trien **88** herzustellen.

Versuche, die Carbonylfunktionen durch eine Wittig-Reaktion mit Methyltriphenylphosphoniumbromid und Base zu olefinieren, führen nicht zu **88** (Schema 16). Variation der Basen, Lösungsmittel und Reaktionszeiten führen zu keiner Verbesserung. Die Reagenzkombination $\text{Zn} / \text{CH}_2\text{Br}_2 / \text{TiCl}_4$ wird als Oshima-Lombardo Reagenz bezeichnet (Schema 17).^[46] Es überführt genau wie die Wittig-Reaktion Oxo- in Methylengruppen, wenn Methyltriphenylphosphoniumsalze verwendet werden, und bietet somit eine direkte Alternative zum Wittig- bzw. Tebbe-Reagenz.

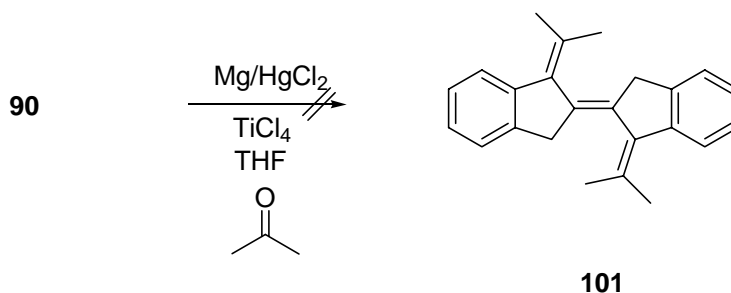


Schema 17: Mechanismus der Oshima-Lomabardo-Reaktion.

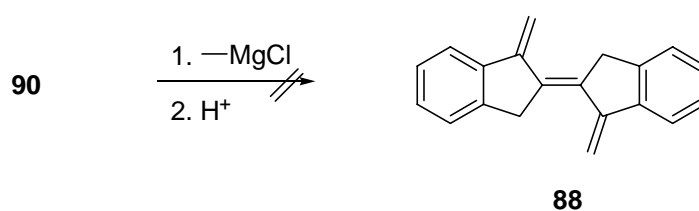
Man vermutet als reaktives Reagenz eine dimetallierte Spezies, die unter Einfluß der Lewis-Acidität des Titans an das Keton addiert. Anschließend β -Eliminierung generiert die Methylengruppe. Angewendet auf **90** bleibt die Reaktion jedoch erfolglos. Als dritter Weg zur Durchführung der Transformation bietet sich das Tebbe-Reagenz **110** an, das sich aus Dicyclopentadienyltitaniumdichlorid (**111**) mit Trimethylaluminium gewinnen lässt:



Als eigentliches Methylentransfer-Reagenz ist der sich im Gleichgewicht befindlichen Alkyliden-Komplex **112** zu betrachten, der aus Tebbe's Reagenz durch Abspaltung von Me_2AlCl gebildet wird. Das Alkyliden-C-Atom ist hier nucleophil und es lassen sich Elektrophile addieren. Der Alkyliden-Komplex **112** reagiert hier also analog den Phosphor-Yliden der Wittig-Reaktion als Metall-Ylid.^[47] Leider blieb die Anwendung von **110** auf **90** ohne Erfolg.

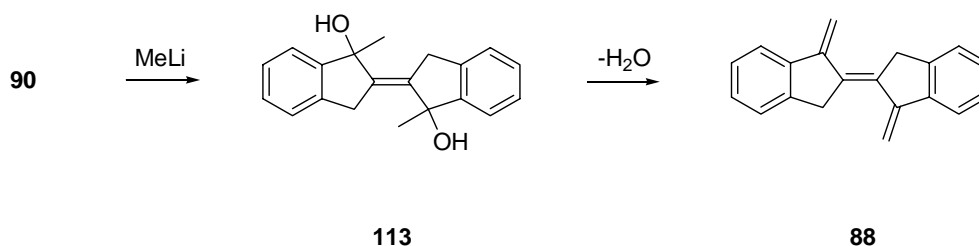


Auch Versuche, **90** einer gekreuzten McMurry-Reaktion mit Aceton zu unterziehen, sind leider erfolglos geblieben: das erhoffte Trien **101** konnte nicht erhalten werden.

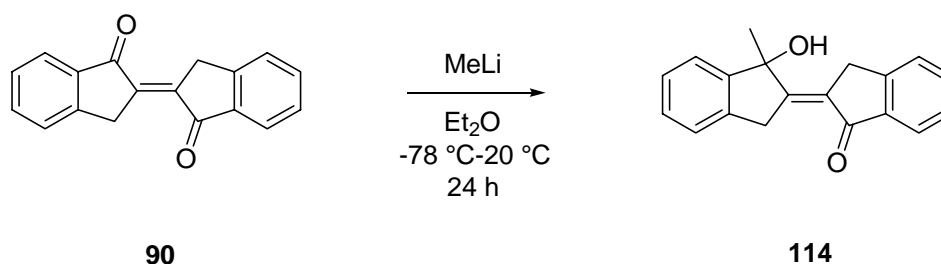


Durch Umsetzung von **90** mit Methylmagnesiumchlorid oder auch mit Methylmagnesiumiodid sollten sich die Carbonylgruppen in die entsprechenden Methylcarbinole umwandeln lassen. Da es sich jeweils um tertiäre Alkohole handelt, müssten sie bei einer sauren Aufarbeitung sehr leicht zu **88** dehydratisieren. In allen beschriebenen Reaktionen ist schon das Diketon **90** in den entsprechenden Lösungsmitteln unlöslich. Variationen der Lösungsmittel und ihrer Mengen sowie Reaktionsdauer führen zu keinen Verbesserungen. Weder Dünnschichtchromatographie noch GC/MS-Analysen liefern Hinweise auf Bildung von Verbindung **88**. Ebenso zeigt das ^1H NMR-Spektrum der jeweiligen Rohprodukte keine Hinweise auf die neue Verbindung.

Eine interessante Beobachtung wird bei der Reaktion von **90** mit Methyllithium gemacht, in der man gleichfalls zunächst die Bildung der Diols **113** erwarten würde.



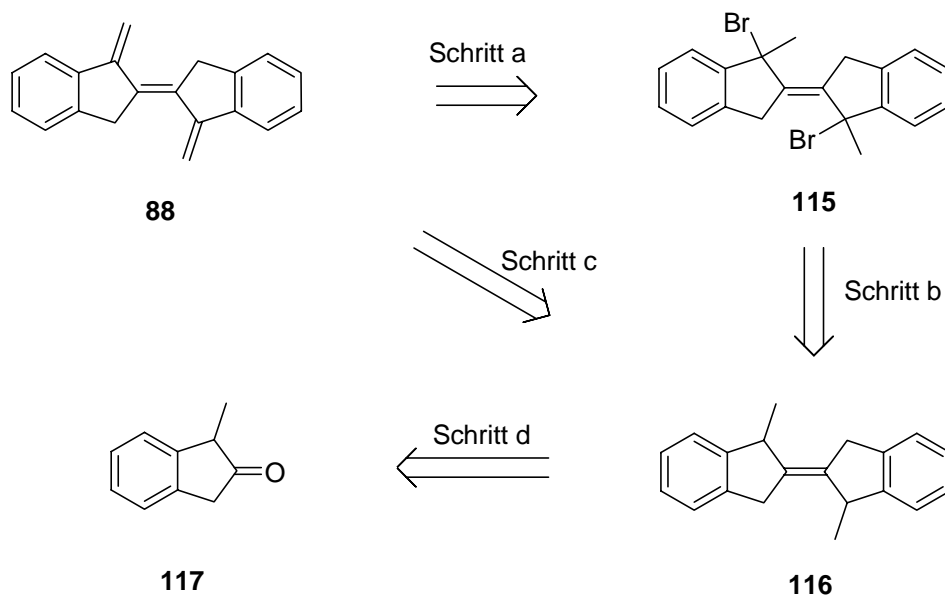
Bei Verwendung von Diethylether oder THF als Lösungsmittel nach Vorschrift^[48], geht das Keton **90** nie vollständig in Lösung, so dass die Reaktion immer unter heterogenen Bedingungen durchgeführt wird. Auch Zugabe von Lewis Säuren führen zu keiner Verbesserung.



Aus dem Reaktionsgemisch lässt sich in Spuren durch Säulenchromatographie eine blaue Verbindung isolieren. Bei längerem Aufbewahren bei Raumtemp. wandelt sich diese Substanz in einen roten Feststoff um, der nicht weiter charakterisiert werden konnte. Die Substanzmenge hat nur ausgereicht, um erste analytische Daten zu gewinnen. Reinigungsversuche bleiben leider erfolglos und führen zu keinem verbesserten Spektrum. Die Farbe der Lösung bzw. des Feststoffes ist tief blau violett. Das GC/MS-Spektrum gibt keine Hinweise auf die Verbindung **113** bzw. **114**.

3.4 Durchführung der 3. Syntheseroute

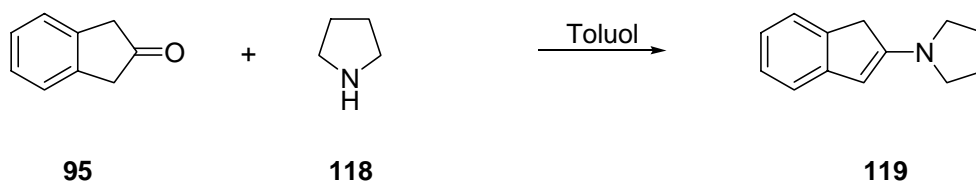
Nach den bisher vorgestellten, gescheiterten Wegen zum Kohlenstoffindigo stellte sich die Frage nach einem modifizierten Zugang. Eine attraktive Schrittfolge faßt *Schema 18* zusammen. Formale Hydrobromierung von **88** liefert das Dibromid **115** (Schritt a), das auch durch NBS-Bromierung von **116** gewonnen werden könnte (Schritt b). Möglicherweise ist auch eine direkte Dehydrierung von **116** zu **88** möglich (Schritt c), denn immerhin sind die entscheidenden C-H-Bindungen sowohl allylisch bzw. benzylich aktiviert. Für **116** bietet sich nach den zuvor gemachten Erfahrungen **117** als Vorstufe an (Schritt d).



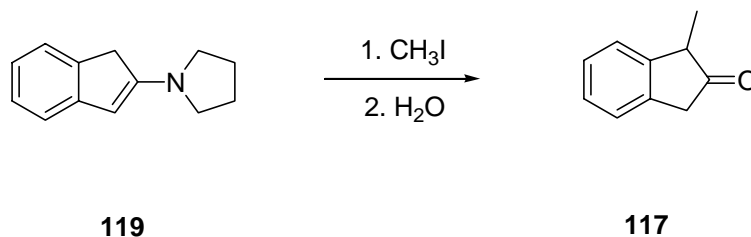
Schema 18: Mögliche Wege zu 88.

3.4.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

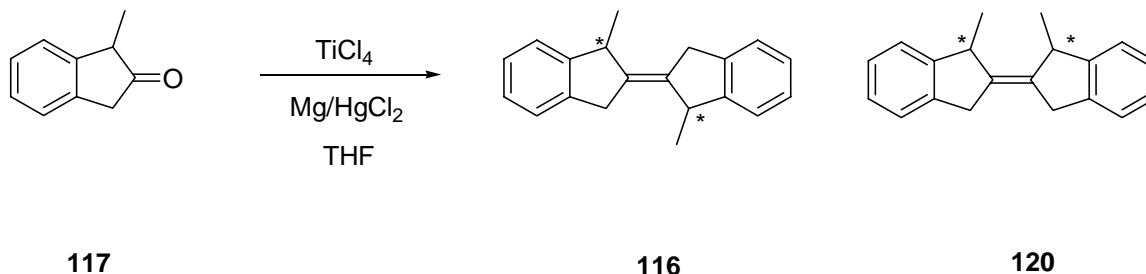
Ausgehend von 2-Indanon (**95**) wird durch Umsetzung mit Pyrolidin (**118**) zunächst das Enamin **119** hergestellt.^[49]



Die spektroskopischen Daten sind wie üblich im Experimentellen Teil Kap. 5.2.31 zu finden. Anschließend kann durch Umsetzung mit Methyljodid und Hydrolyse 1-Methyl-2-indanon (**117**) in 98 %iger Ausbeute gewonnen werden.^[50]



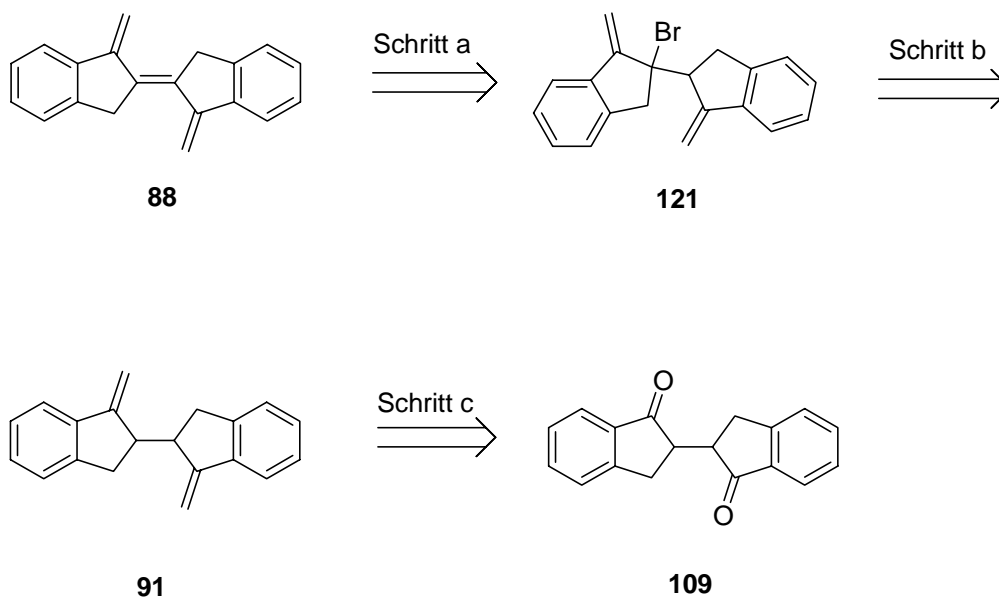
Auch diese Verbindung ist bekannt und ihre spektroskopischen Daten (siehe Versuchsteil Kap. 5.2.33) stimmen mit denen in der Literatur überein. 1-Methyl-2-indanon (**117**) wird anschließend in einer McMurry-Reaktion in das Dimer **116** übergeführt,



das in Form diastereomerer Olefine **116** und **120** anfällt. Aus dem komplexen Reaktionsgemisch kann eine Fraktion isoliert werden, deren GC-MS-Analyse **116** und **120** zugeordnet werden kann. Eine Trennung der Verbindungen durch Säulenchromatographie blieb jedoch erfolglos. Anschließend wurde mit dem Rohprodukt mit NBS eine Bromierung durchgeführt. Da aus der Bromierung keine strukturell eindeutigen Produkte erhalten werden konnte, wurde dieser Weg abgebrochen.

3.5 Vorstellung der 4. Syntheseroute

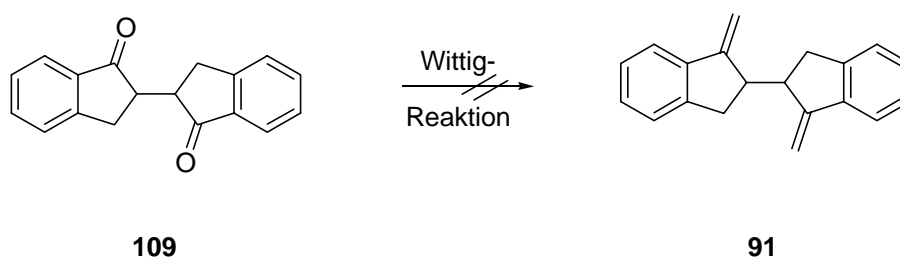
Wie schon oben gezeigt, ist der Einstieg zum Kohlenstoffindigo **88** über das Diketon **90**, das in Reaktivität und Löslichkeit bereits Verwandtschaft zum Urindigo zeigt, fehlgeschlagen. Statt die semicyclischen Doppelbindungen von **88** im letzten Schritt der Reaktionssequenz in der 2. Syntheseroute (*Schema 12*) einzuführen, kann die Reaktionssequenz auch so modifiziert werden, wie in *Schema 19* zu sehen ist, dass die zentrale Doppelbindung im letzten Schritt durch eine Dehydrobromierung von **121** generiert wird (Schritt a). **121** könnte durch eine Bromierung von **91** mit NBS erhalten werden, da die allylische Position von **91** reaktiver als die benzyllische sein sollte (Schritt b). Als Vorstufe für **91** dient **109**, was bereits zuvor hergestellt wurde (Schritt c). Die Olefinierung von **109** könnte mit dem Oshima-Lombardo-Reagenz, dem Tebbe-Reagenz oder auch durch eine Wittig-Olefinierung realisiert werden (Schritt d).



Schema 19: Ein weiterer Plan zu **88** zu gelangen.

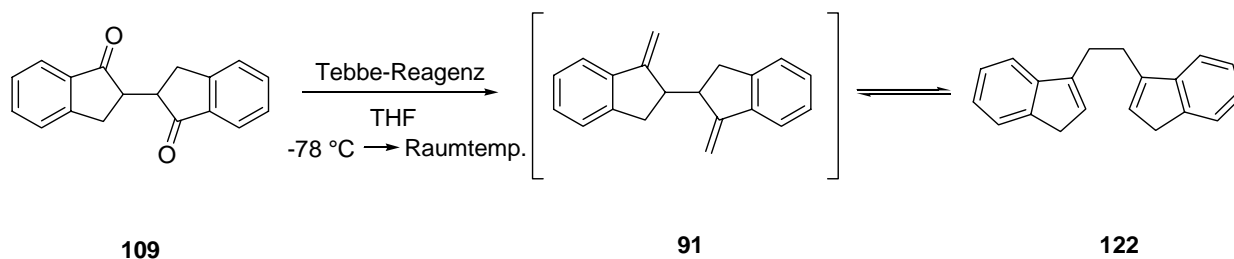
3.5.1 Durchführung der 4. Syntheseroute

Ausgehend von Bisindanon **109** (Synthese siehe Seite 46), ist die einfachste Methode zu **91** zu gelangen, die Wittig-Reaktion.^[46,51]

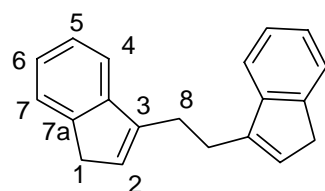


Bei Verwendung von Methyltriphenylphosphoniumbromid als Wittig-Salz und *n*-Butyllithium oder Kalium-*t*-butylat als Base in Diethylether oder THF wird **91** nicht gefunden. Im ¹H NMR-Spektrum erscheinen nicht die charakteristischen Signale für die semicyclischen Doppelbindungen. Das GC-MS-Spektrum zeigt nur, das Phosphor an das Molekül gebunden wird, aber kein Phosphinoxid abgespalten wird. Wie auch schon beim Diketon **90** zuvor wird 1-Indanon (**108**) als Testsubstanz verwendet, um technische Fehler bei der Durchführung auszuschließen. 1-Indanon stellt in allen Fällen kein Problem dar. Jedoch ist die Wittig-Reaktion für diese Umwandlung nicht die einzige Alternative. Eines der reaktivsten Reagenzien ist das Tebbe-Reagenz,^[52] das mit **109** jedoch nicht das erhoffte **91**, sondern dessen

Isomer **122** liefert. Für die angegebenen Strukturen sprechen die folgenden spektroskopischen und analytischen Daten.



Bei 3.05 zeigt die CH₂-Gruppe der Ethanobrücke 8-H eine Resonanz als Singulett. Die CH₂-Gruppen 1-H und das olefinische Proton 2-H der beiden Indeneinheiten absorbieren als breite



122

Singulett bei 3.44 und 6.38. Die aromatischen Protonen 4- und 7-H zeigen zwei Dubletts bei 7.40 und 7.46 mit einer Kopplungskonstante von 7.4 Hz sowie 5- und 6-H bei 7.19 und 7.29 jeweils Doppeldubletts mit den Kopplungskonstanten 7.4 und 1.1 Hz. Die Analyse des ¹³C NMR-Spektrums ergibt für C-1 und C-8 Signale bei 37.8 und 26.4. Die aromatischen Signale absorbieren bei 118.9 (C-4), 123.8 (C-7), 124.6 (C-5), 126.1 (C-6), 144.5 (C-

7a) und 145.4 (C-3a). Die olefinische Signale erscheinen bei 128.0 (C-2) und 144.2 (C-3).

Nach Umkristallisation dieses Produkts aus Chloroform werden Einkristalle erhalten, so dass ein endgültiger Strukturbeweis durch Röntgenstrukturanalyse geführt werden kann, der zu der in *Abbildung 4* gezeigten Struktur führt.

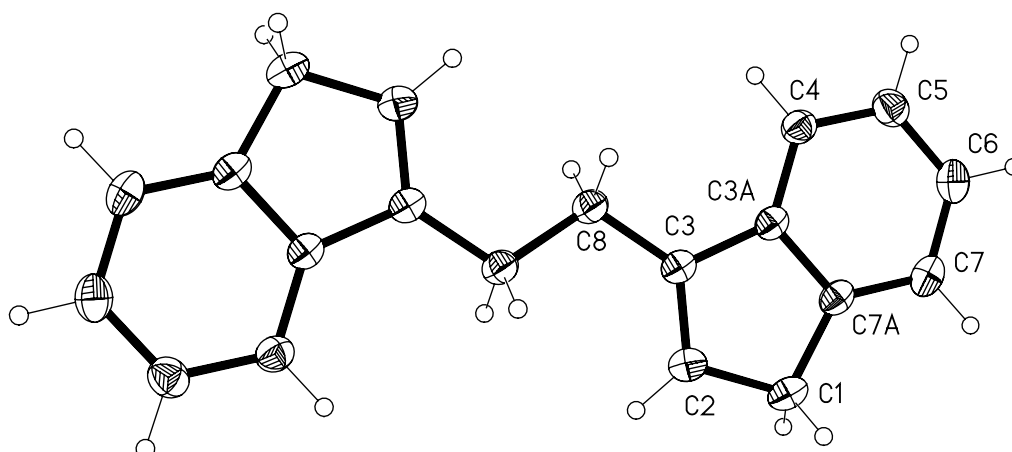
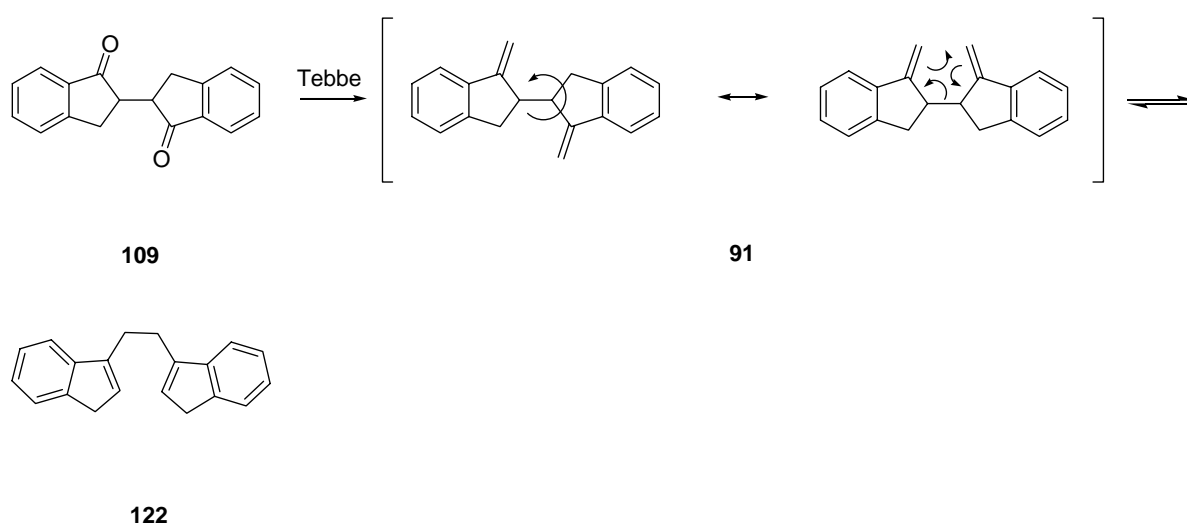


Abbildung 4: Kristallstruktur von 1,2-Bis(3-indenyl)ethan (**122**).

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt eine weitgehend planare Konformation von **122**. Der Torsionswinkel entlang der Bindungen C(3A)-C(3)-C(8)-C(8') beträgt lediglich -174.25° und 5.10° entlang der Bindungen bei C(2)-C(3)-C(8)-C(8'). Die Indeneinheiten liegen maximal voneinander entfernt vor und liefert somit den endgültigen Beweis für **122**, dass nur durch Umlagerung von **91** entstehen kann (Schema 20). Weder im DC noch im NMR-Spektrum sind Hinweise auf die Verbindung **91** vorhanden.

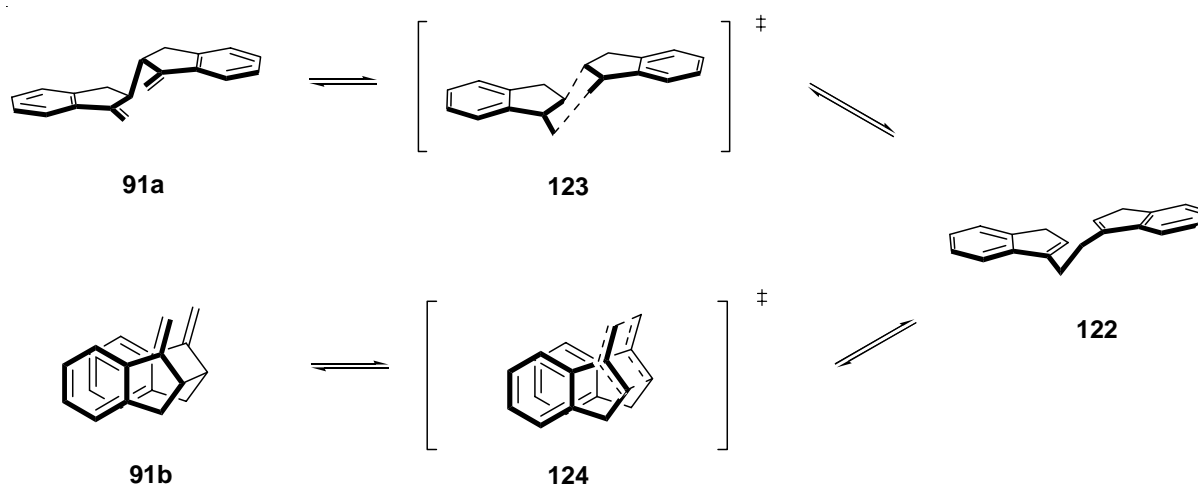


Schema 20: Mechanismus der Umlagerung von **91** zu **122**.

Wird die Oshima-Lombardo-Reaktion^[46] durchgeführt, so können in Spuren im ¹H NMR-Spektrum charakteristische Signale für semicyclische Doppelbindungen bei 5.10 und 5.52 als Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 1.9 und 2.4 Hz beobachtet werden. Ob es sich hierbei wirklich um **91** handelt, ist unklar, da es nicht gelang für die Charakterisierung ausreichende Mengen zu isolieren.

3.5.1.1 Cope-Umlagerung von 2,3-Dihydro-2-(2,3-dihydro-1-methylen-1*H*-inden-2yl)-1-methylen-1*H*-inden (**91**) zu 1,2-Bis(3-indenyl)ethan (**122**)

Die Cope-Umlagerung gehört zu den am gründlichsten untersuchten Reaktionen der Organischen Chemie. Die mechanistischen Untersuchungen beschäftigen sich dabei auf den Zeitpunkt des Bindungsbruchs und dem der Bindungsknüpfung sowie das mögliche Auftreten von biradikalischen Intermediaten und den Einfluss von Substituenten auf die Kinetik. Trotz einer gewissen Ungewissheit über den Mechanismus bleibt der synthetische Nutzen der Reaktion ohne Zweifel bestehen. Durch die hohen Anforderungen an den stereoselektiven Verlauf bei der Synthese von Pharmazeutika und Naturstoffen haben synchron verlaufende [3,3]-Umlagerungen in den letzten Jahren steigende Bedeutung erlangt. Derartige Reaktionen verlaufen gewöhnlich über einen quasi-aromatischen Übergangszustand, d.h. es treten in keiner Phase der Reaktion irgendwelche diskreten Molekülfragmente auf. Das garantiert ein hohes Maß an Stereo- und Regioselektivität und macht diese Umlagerung als Syntheseprinzip äußerst wertvoll. Wie die Ergebnisse zeigen, weist dabei der Sessel-Übergangszustand eine geringere Energie auf als der Boot- oder Wannen- Übergangszustand. 2,3-Dihydro-2-(2,3-dihydro-1-methylen-1*H*-inden-2yl)-1-methylen-1*H*-inden (**91**) liegt als Diastereomerenpaar vor. Für den Fall der *d,l*-Verbindung **91a** kommt nur ein seeselförmiger Übergangszustand **123** in Frage. Das *meso*-Diastereomer **91b** sollte im Übergangszustand **124** die Wannenform bevorzugen (*Schema 21*).^[53]



Schema 21: Übergangszustände der Cope-Umlagerung von **91a** und **91b**.

Mit der semiempirischen AM1 Rechenmethode ermittelte Standardbildungsenthalpien ergeben für die *d,l*-Verbindung einen Wert von 83.9 kcal/mol. Bei der *meso*-Verbindung liegt dieser Wert bei 97.5 kcal/mol.

Verbindung	91a	91b	122
ΔH°_F (kcal/mol)	83.9	97.5	82.3
ΔH^{\ddagger} (kcal/mol)	27.5	41.8	

Tabelle 2: Durch die semiempirische AM1-Methode ermittelte Aktivierungsenergien Standardbildungsenthalpien für die Cope-Umlagerung von **90**.

Die Berechnungen in *Tabelle 2* zeigen, dass es sich bei diesem Prozess für beide Diastereomere, um exotherme Prozesse handelt. Der Energiegewinn beträgt für die *d,l*-Verbindung **91a** 1.6 kcal/mol mit einer Aktivierungsbarriere von 27.5 kcal/mol zum Umlagerungsprodukt. Bei der *meso*-Verbindung **91b** ist der Energiegewinn mit 15.2 kcal/mol deutlich größer, aber auch hier handelt es sich um einen exothermen Prozess. Die Aktivierungsbarriere liegt mit 41.8 kcal/mol auch deutlich höher.



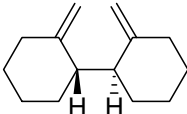
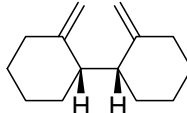
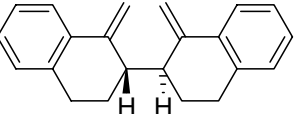
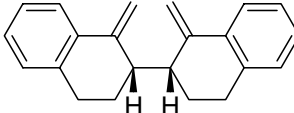
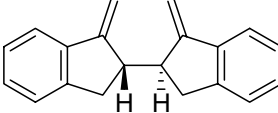
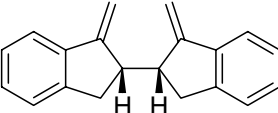
			ΔH^\ddagger (kcal/mol)	Energiedifferenz = ΔH^\ddagger (Wanne)- ΔH^\ddagger (Sessel)[kcal/mol]
125a		(Sessel)	28.3 [53]	8.1
125b		(Wanne)	36.4 [53]	
126a			43.9 [53]	14.1
126b			58.0 [53]	
127a			44.9 [53]	9.4
127b			54.3 [53]	
91a			27.5	14.3
91b			41.8	

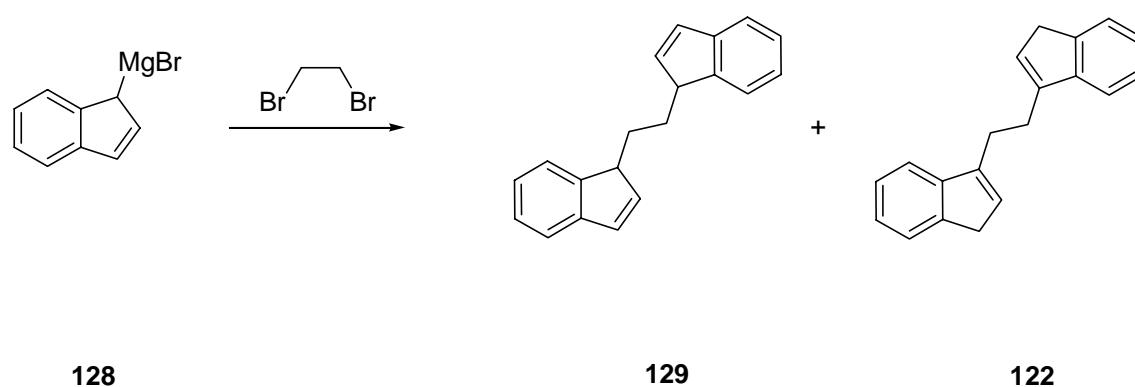
Tabelle 3: Theoret. Aktivierungsenergien einiger verwandter Systeme aus der Literatur.^[53]

Um einen Gefühl für die Größenordnung der Werte zu bekommen, kann die folgende Tabelle hinzugezogen werden. Die Werte in der *Tabelle 3* für die verwandten Systeme sind der Literatur entnommen und mit der Methode der MM2 Kraftfeldrechnung bestimmt. Ein Vergleich der Aktivierungsbarrieren zeigt, dass für die *d,l*-Verbindung **91a** die Aktivierungsbarriere mit 27.5 kcal/mol dem der Ur-Cope-Umlagerung von 1,5-Hexadien (**125a**) mit 28.3 kcal/mol sehr nah kommt. Der Wert liegt auch deutlich niedriger als bei den

verwandten Cyclohexanderivaten **126a** und **126b**. Noch deutlich größer werden die Differenzen bei dem Übergang zu den DecalindiaSTEREMEREN von **127**. Für die *meso*-Verbindung **91b** zeigt sich eine höhere Aktivierungsbarriere mit 41.8 kcal/mol. Die Barriere ist höher als die Aktivierungsenergie von 1,5-Hexadien (**125b**), die über den wannenförmigen Übergangszustand verläuft, liegt aber auch geringer als bei den *meso*-Verbindungen **123a** und **124a**. Die Werte liefern ein Eindruck, weshalb die Cope-Umlagerung für die Verbindungen **126b** und **127b** so einfach ablaufen kann und die Verbindungen **91** nicht beobachtet werden konnte. Die Aktivierungsbarrieren für die Umlagerung von **91** kommen dem der Mutter der Cope-Umlagerung am nächsten.

3.5.2 Beurteilung der 4. Syntheseroute

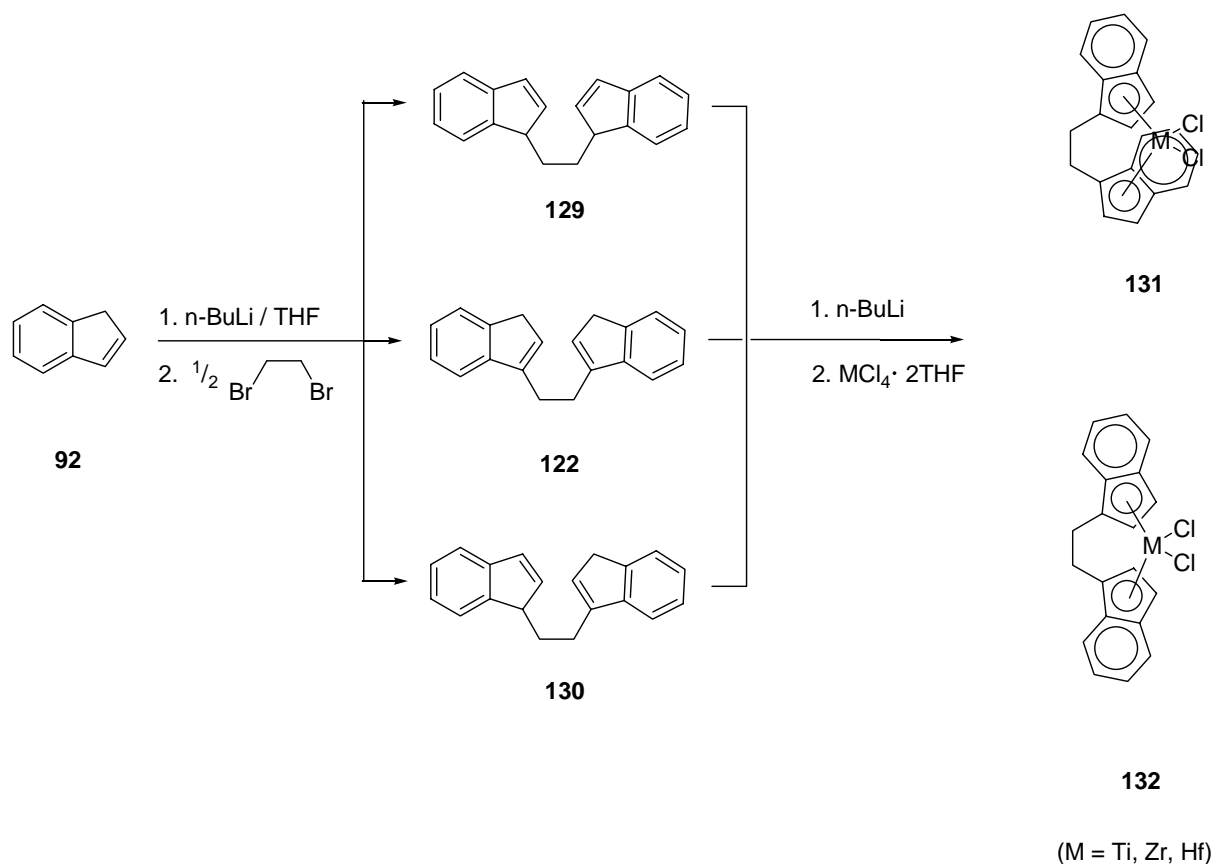
Im Hinblick auf das Kohlenstoffindigo ist die Route 4 nicht als Syntheseroute geeignet. Auf dem Weg zur Verbindung **88** wird durch eine Umlagerungsreaktion die Substanz **122** gebildet. Die Verbindung wird in dieser Form nicht in der Literatur beschrieben. Sie ist nur in Form eines Isomerengemischs aus **122** und **129**, wie in *Schema 22* zu sehen ist, beschrieben.^[54]



Schema 22: Erstmalige Synthese von **122** und **129** für die kationische Polymerisation.^[54]

Die Autoren haben **122** und **129** erstmals als Liganden für die kationische Polymerisation synthetisiert. Ausgangsverbindung ist die Grignardverbindung **128** von 1-Brom-1*H*-inden. Bei Umsetzung von **128** mit 1,2-Dibrommethan greift der Indenrest von **128** als Nucleophil das 1,2-Dibrommethan unter Substitution der Bromsubstituenten an. Die Autoren erhalten **122** und **129** als Isomerengemische, wobei **129** als Diastereomerengemisch vorliegt. Eine modifizierte Strategie geht von 1-Inden (**92**) aus (*Schema 23*). Nach Deprotonierung wird ein Indenylanion

produziert, was durch Umsetzung mit 1,2-Dibromethan in den Ethylenbis(1-indenyl)-Liganden übergeführt wird.^[55]

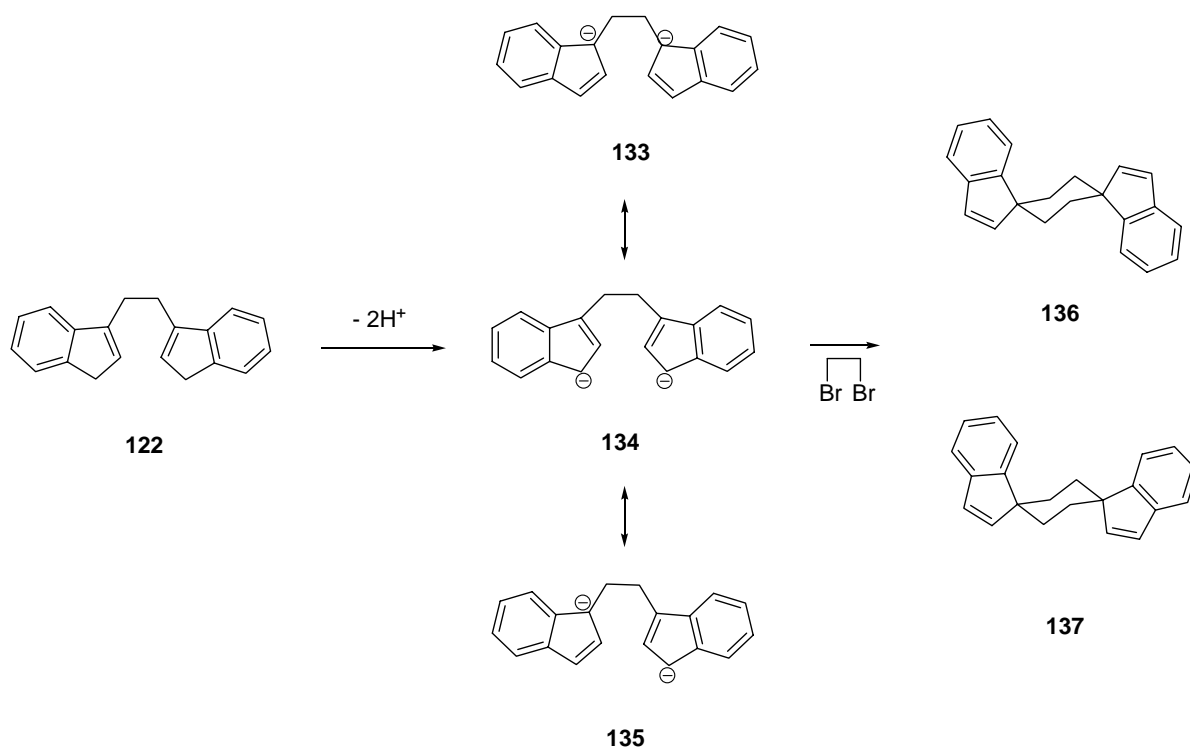


Schema 23: Synthese des Ethylenbis(1-indenyl)-Liganden für die Olefinpolymerisation.

Das Isomerengemisch **129** und **130** kann durch Erhitzen in DMSO mit KOH oder durch Quenchen der Kaliumsalze, erzeugt durch Zugabe von MeOH zu KH in THF, in **122** übergeführt werden. Das Dianion von **122** ist bereits als Ligand in Komplexen beschrieben und untersucht.^[56] Aufgrund ihrer Aktivität und Löslichkeit und ihrer Verwandtschaft zu den Ziegler-Natta Katalysatoren sind **131** und **132** interessant und für die Metallocen-katalysierte Olefinpolymerisation eingesetzt worden. Die Cope-Umlagerung von **91** zu **122** stellt somit eine neue alternative Route für die Herstellung der Liganden dar.

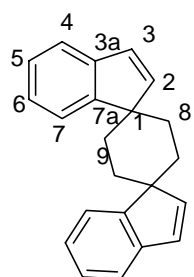
3.5.3 Eigenschaften und Untersuchungen zur Reaktivität von 1,2-Bis(3-indenyl)ethan (**122**)

Um die Eigenschaften des Dianions aus **122** zu untersuchen, das in Form dreier mesomerer Strukturen **133-135** vorliegen kann, wird der Startkohlenwasserstoff mit zwei Äquivalenten Base umgesetzt und anschließend 1,2-Dibromethan zu der Reaktionsmischung gegeben (Schema 24).

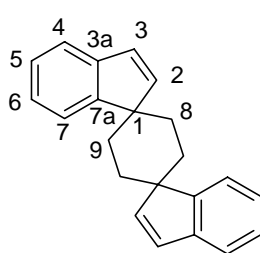


Schema 24: Mögliche Produkte bei der Umsetzung von **133**, **134** und **135** mit 1,2-Dibromethan.

Bei der Anionisierung mit *tert.*-BuLi in THF liefert das Abfangexperiment neben viel oligomeren und polymeren Produkten die beiden Cyclohexanderivate **137** und **136**. Durch



137



136

Chromatographie wurde keine Trennung erzielt. Die Analyse der durch Kristallisation gewonnen Materialien zeigt im ^1H NMR-Spektrum für beide Isomere die Ethanobrücke 8-H und 9-H Singulets bei 1.82 und 2.06. Die beiden olefinischen Protonen 2-, 3-H werden als Multipletts bei 6.72 bis 6.76 beobachtet.

Ebenso werden die beiden aromatischen Protonen 6- und 7-H als Multipletts bei 7.25 bis 7.32 registriert. 5-H absorbiert bei 7.34 bis 7.37 als Doppeldublett mit den Kopplungskonstanten 7.2 und 1.9 Hz. Für 4-H wird ein Signal als Dublett bei 7.77 mit einer Kopplungskonstante von 6.2 Hz beobachtet. Das ^{13}C NMR-Spektrum zeigt für C-8 und C-9 ein Signal bei 30.9. Für das quartäre aliphatische Kohlenstoffatom C-1 wird eine Absorption bei 52.8 beobachtet. Im aromatischen Bereich zeigen die tertiären Kohlenstoffatome Verschiebungen bei 121.6 (C-5), 122.8 (C-4), 124.8 (C-7), 126.9 (C-6). Die beiden quartären aromatischen Kohlenstoffatome absorbieren bei 143.5 (C-3a) und 152.5 (C-7a). Für die beiden olefinischen Kohlenstoffatome C-2 und C-3 wird ein Signal bei 128.9 beobachtet. Das Massenspektrum zeigt den $[\text{M}^+]$ -Peak bei 284 und einen $[\text{M}^++1]$ -Peak bei 285, so dass davon ausgegangen werden kann, dass das 1,2-Dibromethan mit dem Dianion reagiert hat. Der Strukturnachweis der entstandenen Produkte anhand der NMR- und Massenspektren ließ keine eindeutige Zuordnung der Strukturen zu. Durch langsames Verdampfen von Chloroform einer entsprechenden Lösung konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Laut Röntgenstrukturanalyse handelt es sich dabei um ein Gemisch der beiden Spiroverbindungen **136** und **137**.

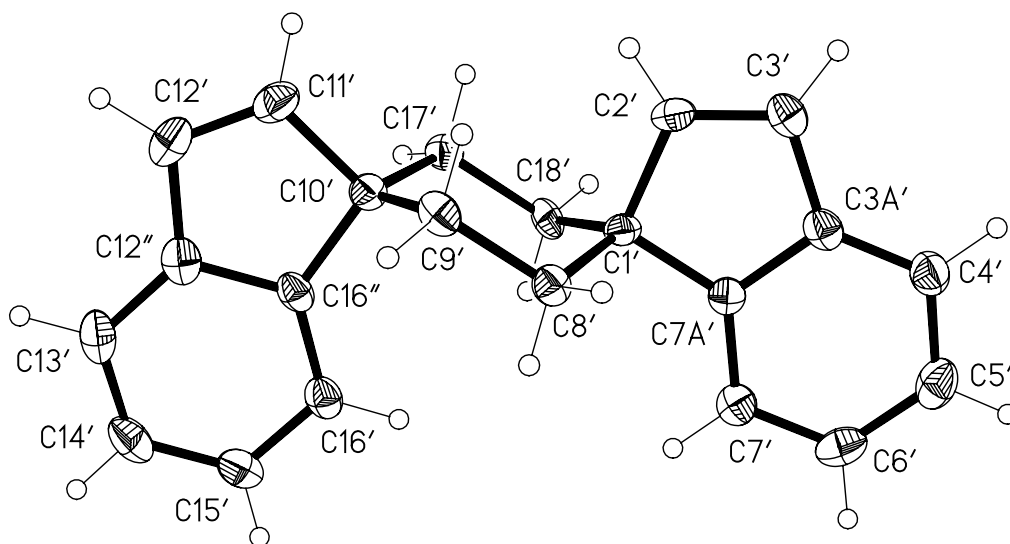


Abbildung 5: Kristallstruktur von Dispiro[inden-1,1'-cyclohexan-4',1''-syn-inden] (**137**).

Bei den untersuchten Kristallstrukturen handelt es sich um die Zwillinge der beiden Verbindungen von Dispiro[inden-1,1'-cyclohexan-4',1''-inden]. Es zeigt sich, dass es sich hier um zwei Diastereomere handelt, in der die Indeneinheiten am Cyclohexanring einmal in

dieselbe Richtung orientiert sind, also in einer *syn*-Konfiguration vorliegen, wie in *Abbildung 5* zu sehen ist. Durch Verknüpfung der axialen und äquatorialen Positionen an der Cyclohexaneinheit verringert sich der Diederwinkel zwischen C(7A')-C(1')-C(2') von 110° auf 101° . Sonst zeigen die Daten keine Auffälligkeiten im Vergleich zu den Bindungslängen und Bindungswinkeln für Cyclohexan bzw. Inden.

Beim anderen Diastereomer ist in der *anti*-Konfiguration eine Indeneinheit um 180° gedreht, so dass die Benzolringe in entgegengesetzter Richtung orientiert sind, wie in *Abbildung 6* dargestellt.

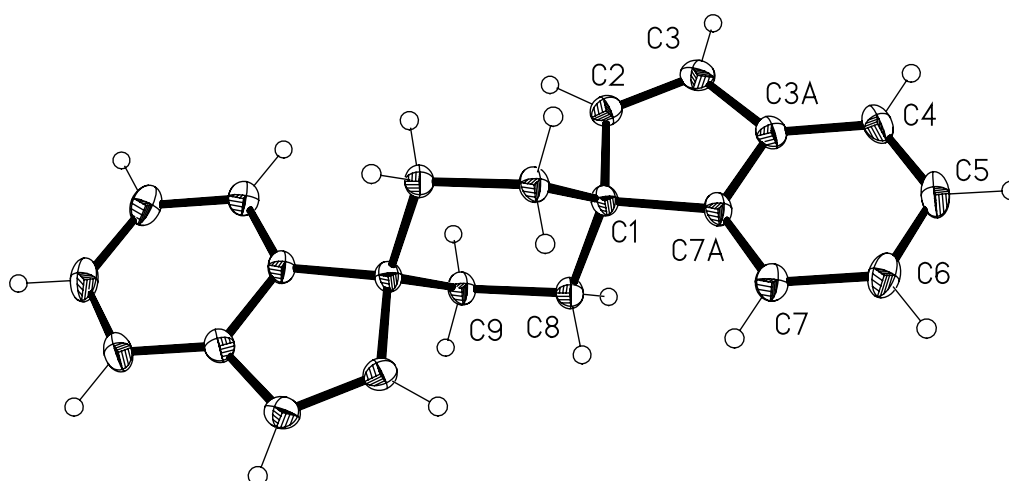


Abbildung 6: Kristallstruktur von Dispiro[inden-1,1'-cyclohexan-4',1''-anti-inden] (**136**).

Ein Blick auf die durch AM1-Rechnungen ermittelten Standardbildungsenthalpien (*Tabelle 4*) zeigt deutlich, dass die Bildung der beiden Spiroverbindungen gegenüber ihren Isomeren, gleichfalls denkbaren Verbindungen **138**, **139** und **140** thermodynamisch begünstigt sind.

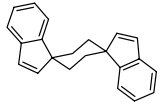
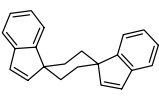
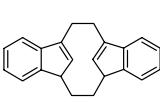
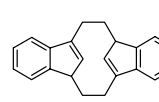
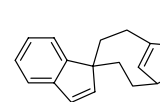
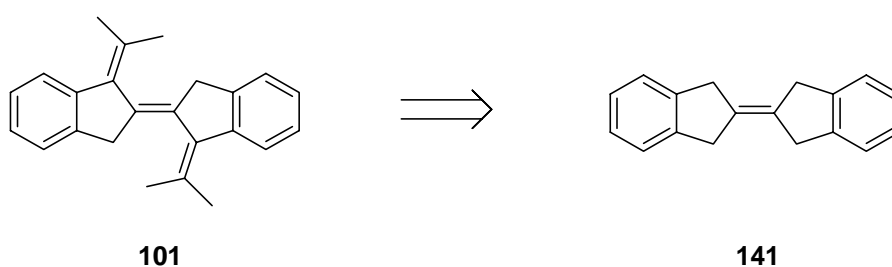
Verbindung					
	136	137	138	139	140
ΔH^F (kcal/mol)	90.7	91.6	123.5	96.2	116.8

Tabelle 4: Standardbildungsenthalpien von **136** und **137** und einigen isomeren Strukturen (AM1- Berechnungen).

Die Werte in *Tabelle 4* geben einen Hinweis auf eine deutlich höhere Spannung in **138**, **139** und **140**, was zu einer Deformation der Indeneinheiten führen kann. In **136** und **137** wird durch Ausbildung von Spiroverbindungen dieser Deformation entgegengewirkt.

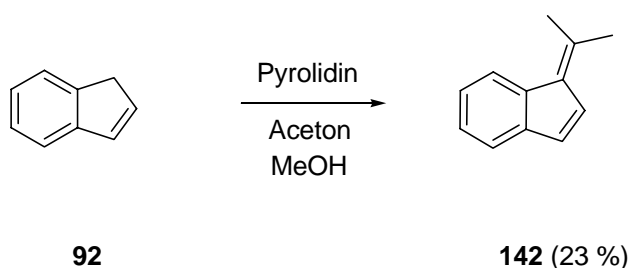
3.6 Vorstellung der 5. Syntheseroute

Eine weitere Möglichkeit zum Kohlenstoffindigo zu gelangen, besteht in der Synthese von 1,3,1',3'-Tetrahydro-[2,2']biindenylden (**141**) und Funktionalisierung seiner doppelt aktivierten CH₂-Gruppen (siehe *Schema 25*).

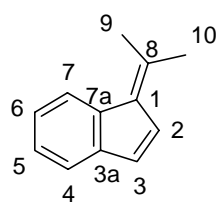


Schema 25: Retrosynthese von **101** zu 1,3,1',3'-Tetrahydro-[2,2']biindenylden (**141**).

Die Aktivierung der CH₂-Gruppen in **141** sollte mit der im Inden (**82**) vergleichbar sein. In beiden Fällen sind diese Positionen durch ihre allylische und benzyliche Lage doppelt aktiviert. Bei **141** befindet sich die Doppelbindung zwischen den Dihydroinden-Einheiten.

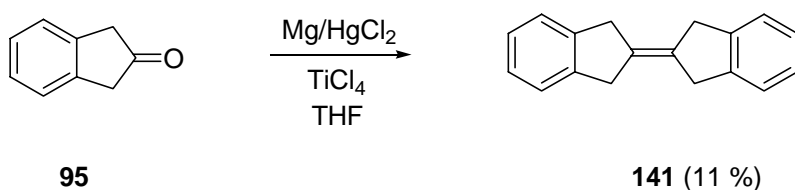


Tatsächlich gelingt die Kondensation von **92** und Aceton zu 8,8-Dimethylbenzofulven (**142**) ohne Probleme.^[57] Die Analyse des ¹H NMR-Spektrums ergibt für die beiden Methylgruppen 9-H und 10-H bei 2.39 und 2.52 Singulets. Die olefinischen Protonen 2-H und 3-H absorbieren bei 6.89 und 6.96 als Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 5.6 Hz. Aufgrund

**142**

starker Überlagerung von Resonanzfrequenzen der aromatischer Protonen 5-H und 6-H wird bei 7.31 bis 7.35 ein Multipllett registriert. Die aromatischen Protonen 4-H und 7-H absorbieren bei 7.44 und 7.85 als Dubletts mit Kopplungskonstanten von 8.6 und 8.4 Hz.

Die Synthese der Verbindung **141** gelingt durch eine optimierte McMurry-Reaktion von 2-Indanon (**95**).^[58]



Die Analyse des ^1H NMR-Spektrums ergibt für die CH_2 -Gruppe ein Singulett bei 3.77. Im aromatischen Bereich absorbieren die Protonen aufgrund starker Überlagerung der Resonanzfrequenzen bei 7.26 bis 7.28 und 7.35 bis 7.37 jeweils als Multipletts. Im ^{13}C NMR-Spektrum absorbiert die CH_2 -Gruppe bei 37.8. Die aromatischen CH -Gruppen zeigen bei 124.7 und 126.3 eine Resonanz. Die beiden olefinischen Kohlenstoffatome absorbieren bei 130.7 und die aromatischen quartären Atome absorbieren bei 142.2. Den endgültigen Strukturbeweis liefert auch hier die Kristallstrukturanalyse (*Abbildung 7*), wobei die erforderlichen Einkristalle durch Umkristallisation von **141** aus Chloroform gewonnen werden konnten.

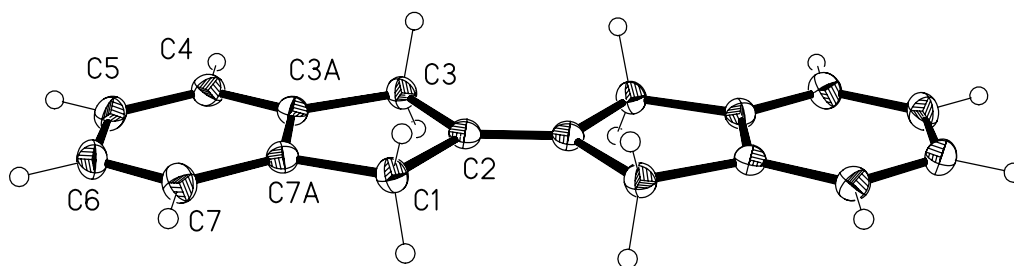
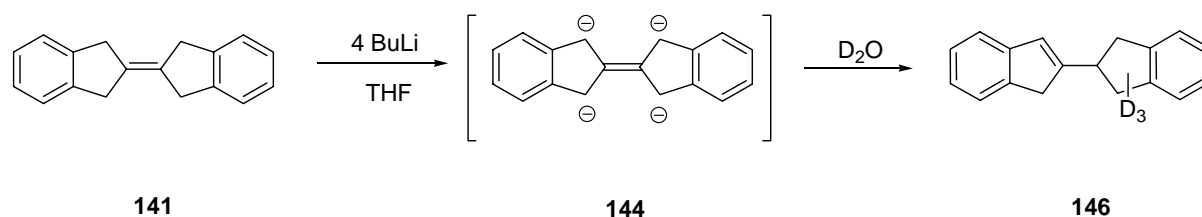


Abbildung 7: Kristallstruktur von 1,3,1',3'-Tetrahydro-[2,2']biindenyliden (**141**).

Den Strukturdaten lässt sich entnehmen, daß $\text{C}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(3)$ einen um 4.6° kleineren Bindungswinkel als beim Ethen bilden. Der Torsionswinkel zwischen $\text{C}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(3)\text{-(3A)}$

Dubletts mit den Kopplungskonstanten 8.6 und 8.0 Hz. Das olefinische Proton 1-H absorbiert erwartungsgemäß bei 6.58 als Singulett. Des Weiteren beobachtet man für das aromatische Proton 4-H bei 7.08 ein Dublett von Dublett mit Kopplungskonstanten von 1.3 und 7.4 Hz, sowie für 6-H und 7-H jeweils zwei Dubletts bei 7.26 und 7.36 mit der Kopplungskonstante von 7.4 Hz. 11-H wird als Multiplett bei 7.14 bis 7.17 registriert. Aufgrund starker Überlagerung der Resonanzen wird ein Multiplett bei 7.19 bis 7.24 für 5-H und 10-H beobachtet. Es zeigt sich also, dass die Doppelbindung in der Mitte des Moleküls **145** in Konjugation mit dem Aromaten getreten ist. Die Analyse des ^{13}C NMR-Spektrums ergibt für C-3 und C-9 Signale bei 39.3 und 39.7. Die CH-Gruppe C-8 absorbiert bei 41.8. Die beiden olefinischen Kohlenstoffatome C-1 und C-2 absorbieren bei 125.6 und 153.0. Für die aromatischen Signale zeigen sich Verschiebungen bei 120.1 (C-6), 123.5 (C-7), 123.8 (C-4), 124.3 (C-10), 126.3 (C-5) und 126.4 (C-11). Das Signal für die beiden quartären Kohlenstoffatome C-3a und C-9a fallen bei 142.9 zusammen.

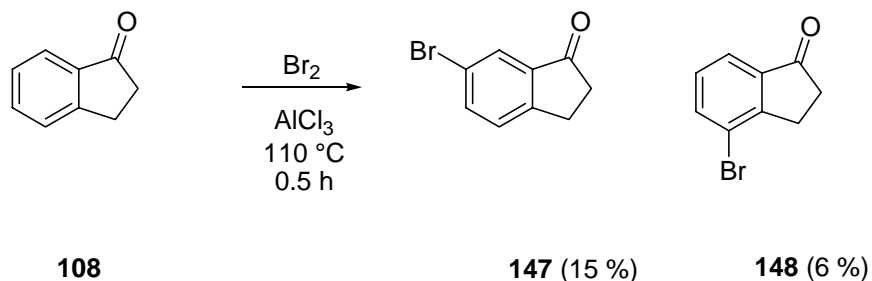


Der Grad der Anionisierung von **141** soll nun dadurch bestimmt werden, dass **144** mit D_2O abgefangen wird. Die NMR-Analyse von Verbindung **146** deckt sich mit den Daten für **145**. Eine H/D-Kopplung ist nicht zu beobachten. Die Anzahl der eingebauten Deuteriumatome gibt Rückschlüsse auf das Tetraanion. Bei der Analyse der Verbindung **146** zeigt sich im GC-MS-Spektrum, dass hauptsächlich ein dreifach deuteriertes Produkt **146**, neben geringerer Menge an zweifach und einfach deuteriertem Produkt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass das Deuterium sich überall im Molekül gleichmäßig verteilt hat. Ein späterer H/D-Austausch sollte auszuschließen sein, da eine erneute Aufnahme eines Massenspektrums mit dem typischen Isotopenmuster des Molekülionenpeaks mit $m/z = 235, 236$ und 237 immer noch Deuterium zeigt.

3.7 Vorstellung der 6. Syntheseroute

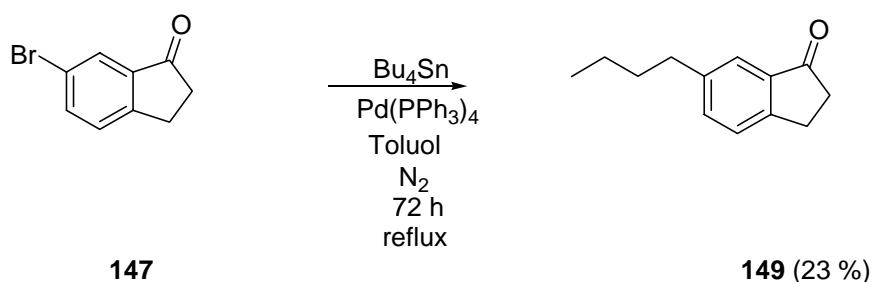
Um die Löslichkeit von **90** zu vergrößern, bietet es sich an, in die Vorstufe **109** Alkylsubstituenten einzuführen. Dazu wurde 1-Indanon (**108**) zunächst mit Brom in Gegenwart

von Aluminiumtrichlorid bromiert. Hierbei bilden sich als Hauptprodukte 6-Brom-1-indanon (**147**) und 4-Brom-1-indanon (**148**) im Verhältnis 5:2, die sich chromatographisch trennen lassen.^[59]

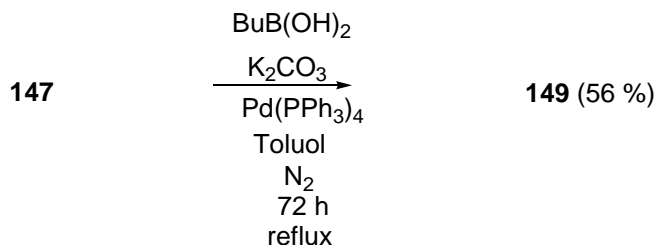


Beim weiteren Reaktionsrückstand handelt es sich um mehrfach bromierte Produkte. Das ^1H NMR-Spektrum von **147** zeigt für die beiden CH_2 -Gruppen jeweils Triplets bei 2.71 und 3.08 mit Kopplungskonstante von 6.0 und 6.2 Hz. Das aromatische Proton 4-H absorbiert bei 7.89 Hz als Dublett mit der Kopplungskonstante von 8.1 Hz. 5-H wird bei 7.67 als Dublett von Dublett mit den Kopplungskonstanten 8.1 und 1.9 Hz. Das aromatische Proton 7-H wird als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 1.9 Hz registriert. Die weiteren Daten sind im Versuchsteil Kap. 5.25 zusammengefasst und unterstreichen die Struktur **147**.

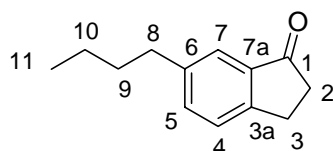
Um die Alkylierung durchzuführen, wird **147**, weil es in größeren Mengen anfällt, verwendet. Zur Alkylierung wurde **147** der Stille-Kupplung mit Tributylzinn und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium als Katalysator unterworfen.^[29,60]



Laut GC-MS-Analyse ist nur ein kleiner Umsatz erfolgt. Unter den Bedingungen der Suzuki-Reaktion mit *n*-Butylborsäure in Gegenwart von K_2CO_3 und $Pd(PPh_3)_3$ als Katalysator ist die Ausbeute besser.^[60]



Das 1H NMR-Spektrum von **149** zeigt für die *n*-Butylgruppe eine Resonanz bei 0.90 als Triplet mit der Kopplungskonstante von 7.4 Hz (11-H), bei 1.31 ein Quartett mit der Kopplungskonstante von 7.4 und 7.3 Hz (10-H), bei 1.57 ein Quartett mit der Kopplungskonstante von 7.3 Hz (9-H). Die Signale 8-H und 3-H fallen zusammen und werden bei 2.63 als Triplet mit einer Kopplungskonstante von

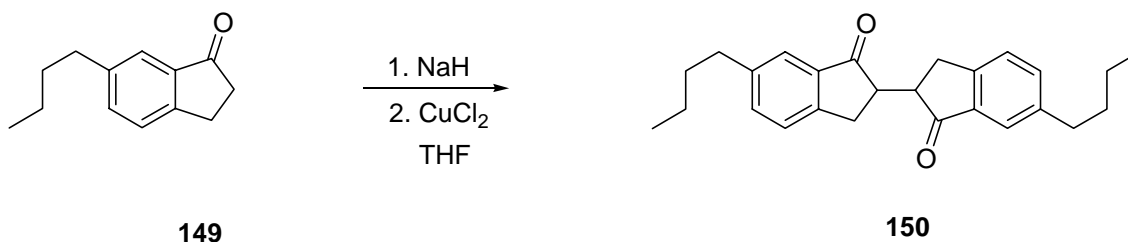


149

7.7 Hz registriert. Die verbleibende CH_2 -Gruppe 2-H wird bei 3.06 als Triplet mit einer Kopplungskonstante von 5.6 Hz wahrgenommen. Im aromatischen Bereich absorbiert 7-H als Singulett bei 7.56. Die anderen beiden aromatischen Signale zeigen eine Resonanz jeweils als Dubletts bei 7.36 für 4-H und

7.40 für 5-H mit der Kopplungskonstante von 7.8 Hz. Die Analyse des ^{13}C NMR-Spektrums ergibt für die *n*-Butylgruppe Signale bei 13.7 (C-11), 21.7 (C-10), 33.3 (C-9) und 35.0 (C-8). Für die beiden CH_2 -Gruppen C-2 und C-3 ergeben sich Verschiebungen bei 25.3 und 36.4. Im aromatischen Bereich werden Verschiebungen bei 122.8 (C-7), 126.2 (C-4), 135.2 (C-5), 137.0 (C-6), 142.1 (C-7a) und 152.6 (C-3a). Die Carbonylgruppe C-1 absorbiert bei 206.9.

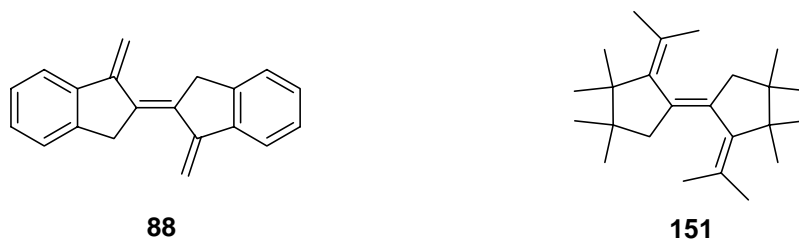
Wie im Falle von 1-Indanon (**108**) kann auch 6-*n*-Butylindanon (**149**) oxidativ dimerisiert werden.

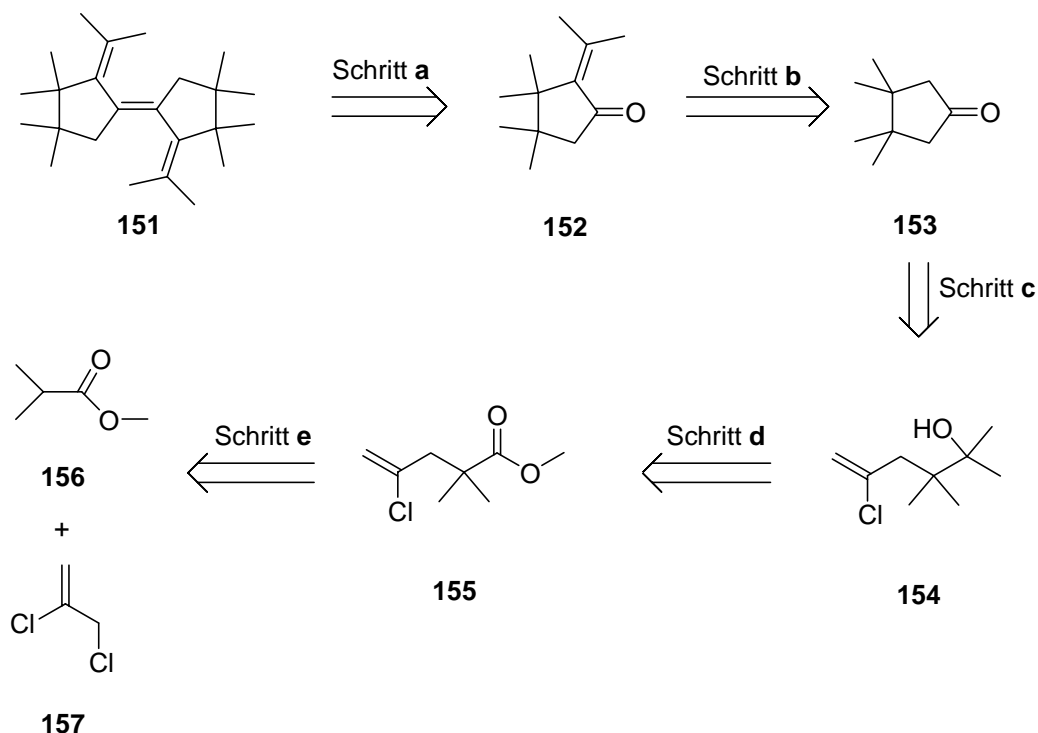


Aufgrund des zu geringen Umsatzes konnte **150** noch nicht isoliert werden. Im Gegensatz zum kommerziell erhältlichen 1-Indanon, bei dem leicht im 10 g Maßstab gearbeitet werden kann, und Ausbeuten bis zu 36 % erzielt wurden, liegt beim 6-*n*-Butyl-1-Indanon (**149**) liegt der Umsatz deutlich geringer. Die GC/MS-Analyse liefert zwar Hinweise auf die Bildung mit **150**, jedoch scheitert dieser Weg im Moment an der geringen Verfügbarkeit des Dimers.

3.6 Vorstellung der 7. Syntheseroute

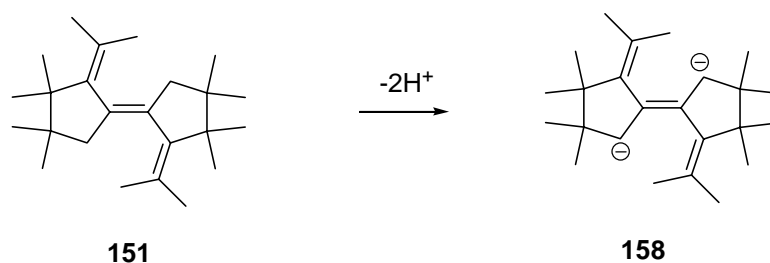
Eine weitere Möglichkeit zum Zielmolekül zu gelangen, besteht darin, den aromatischen Teil des Indigos zunächst zu vernachlässigen und den Grundchromophor herzustellen. Da dieser vermutlich reaktionsfreudig sein wird, ist es sinnvoll, reaktionsmindernde Methylgruppen einzuführen. Eine Verbindung, die dieses Konzept verwirklicht, ist der Kohlenwasserstoff **151**.





Schema 26: Retrosynthetische Zerlegung von (*E*)-1,1,2,2-Tetramethyl-4-(3,3,4,4-tetramethyl-2-methylcyclopentyliden)-3-methylcyclopentan (**151**).

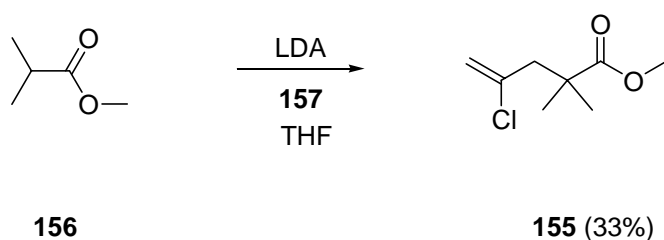
Kohlenwasserstoff **151** könnte durch eine McMurry-Reaktion von **152** hergestellt werden (Schritt **a**). Als Ausgangsverbindung für **152** bietet sich **153** an, das durch eine Aldolkondensation von **153** mit Aceton hergestellt werden könnte (Schritt **b**). Vorläufer für **153** ist wiederum der Alkohol **154**, welches nach Dehydratisierung cyclisieren kann und nach Hydrolyse in **153** übergehen könnte (Schritt **c**). Alkohol **154** kann durch eine Grignard-Reaktion aus dem Ester **155** synthetisiert werden (Schritt **d**). Den Ester könnte man durch eine Alkylierung des Enolats von **156** mit **157** hergestellt werden (Schritt **e**).



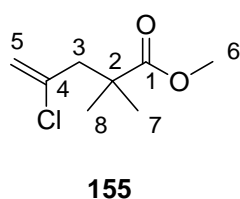
Analog dem Kohlenstoffindigo **88** könnte **151** nach zweifacher Deprotonierung das Dianion **158** liefern, an dem sich vermutlich viele Eigenschaften des Ur-Indigos **8** studieren ließen.

3.8.1 Durchführung der 7. Syntheseroute

Als Ausgangsverbindung für diesen Weg wird Methylisobutyrat (**156**) verwendet. Nach dessen Deprotonierung mit LDA und anschließender Alkylierung des gebildeten Carbanions mit **157** kann Methyl-4-chlor-2,2-dimethylpent-4-enoat (**155**) isoliert werden.^[61]

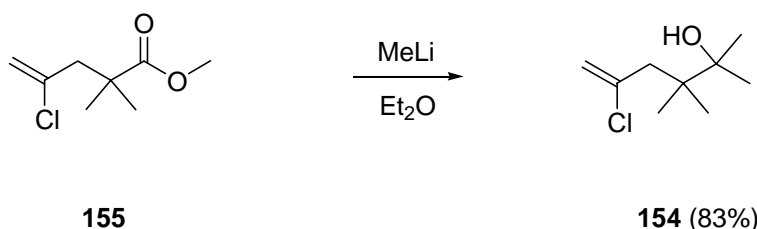


Das Öl **155** wird durch eine Vakuumdestillation gereinigt. Die Resonanzsignale der beiden Methylgruppen 7-H und 8-H zeigen im ¹H NMR-Spektrum Verschiebung als Singulett bei 1.25. Die Methylgruppe 6-H der Esterfunktion dagegen ist weiter tieffeldverschoben und erscheint bei 3.68 als Singulett. Weiter charakteristisch ist die CH₂-Gruppe 3-H bei 2.65 als

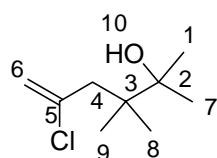


Singulett und die endständigen Protonen 5-H als AB-Quartett bei 5.12 mit der Kopplungskonstante 0.6 Hz. Die Analyse des ¹³C NMR-Spektrums ergibt für die Methylgruppen C-7 und C-8 Verschiebungen bei 25.0 und für C-6 bei 51.7. Das quartäre Kohlenstoffatom C-2 absorbiert bei 41.9. Für die CH₂-Gruppe C-3 wird ein Signal bei 49.0

registriert. Im olefinischen Bereich absorbieren C-5 bei 115.6 und C-4 bei 138.9. Die Carbonylgruppe wird bei 177.2 beobachtet.

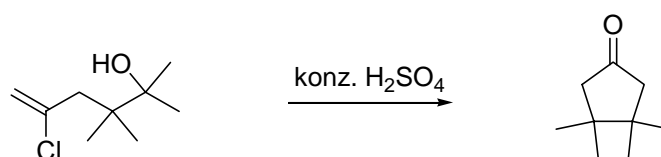


Durch Umsetzung mit Methyllithium wird **155** in 5-Chloro-2,3,2-trimethylhex-5-en-2-ol (**154**) umgewandelt.^[61] Die beiden Methylgruppen an der C-2 Position zeigen eine Verschiebung als Singulett bei 1.12. Die Resonanzsignale der beiden anderen Methylgruppen an C-3 erscheinen bei 0.95 gleichfalls als Singulett. Die CH₂-Gruppe 4-H wird bei 2.40 wahrgenommen. Die Resonanzfrequenzen der beiden olefinischen Protonen 6-H liegen bei

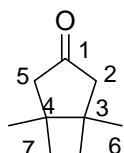
**154**

5.02 als AB-Quartett mit der Kopplungskonstante 0.6 Hz vor. Die Analyse des ^{13}C NMR-Spektrums ergibt für die Methylgruppen C-8,-9 und C-1,-7 Signale bei 21.7 und 25.3. Die quartären Kohlenstoffatome C-3 und C-2 absorbieren bei 40.8 und 75.2. Für die CH_2 -Gruppe C-4 wird ein Signal bei 45.5 beobachtet. Im olefinischen Bereich werden

Verschiebungen für C-5 und C-6 bei 142.5 und 115.9 registriert. Die Zuordnung der Signale erfolgt anhand des DEPT-Spektrums. Die charakteristische Bande für die Alkoholfunktion kann im IR-Spektrum bei 3536 cm^{-1} beobachtet werden.

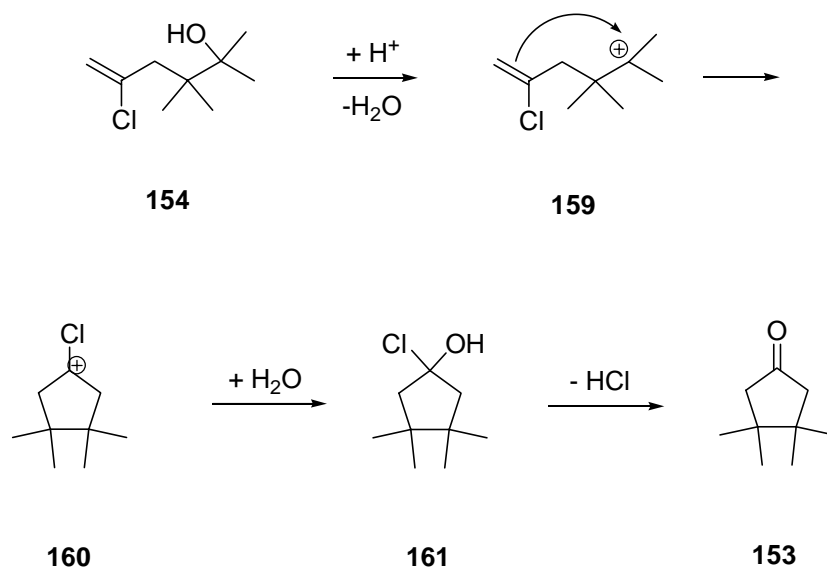
**154****153** (50%)

Wird der Alkohol **154** bei 0°C in konz. H_2SO_4 getropft, kommt es zu einer Dehydratisierung mit anschließender Cyclisierung und Hydrolyse zu **153**.^[61] Die Analyse des ^1H NMR-

**153**

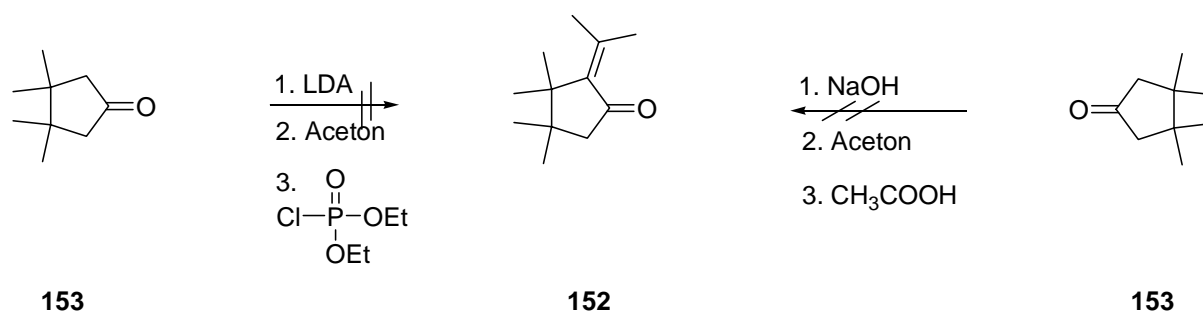
Spektrums ergibt für alle Methylgruppen und die beiden CH_2 -Gruppen Singulets bei 1.03 und 2.20. Im ^{13}C NMR-Spektrum absorbieren die vier Methylgruppen C-6,-7 bei 24.0. Die C-3 und C-4 Position zeigt eine Verschiebung bei 40.3. Die CH_2 -Gruppen C-2,-5 absorbieren bei 52.5 und für das Carbonylkohlenstoffatom C-1 wird eine Absorption bei 218.8 beobachtet.

Die Zuordnung erfolgt anhand der DEPT-Spektren. Im IR-Spektrum absorbiert die Carbonylfunktion bei 1738 cm^{-1} . Das Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak $m/z = 140$ mit einer Intensität von 29 % und das um eine Methylgruppe verminderte Fragment $m/z = 125$ mit einer Intensität von 7 %.



Schema 27: Mechanismus der Cyclisierung und Hydrolyse von 5-Chloro-2,3,2-trimethylhex-5-en-2-ol (**154**).

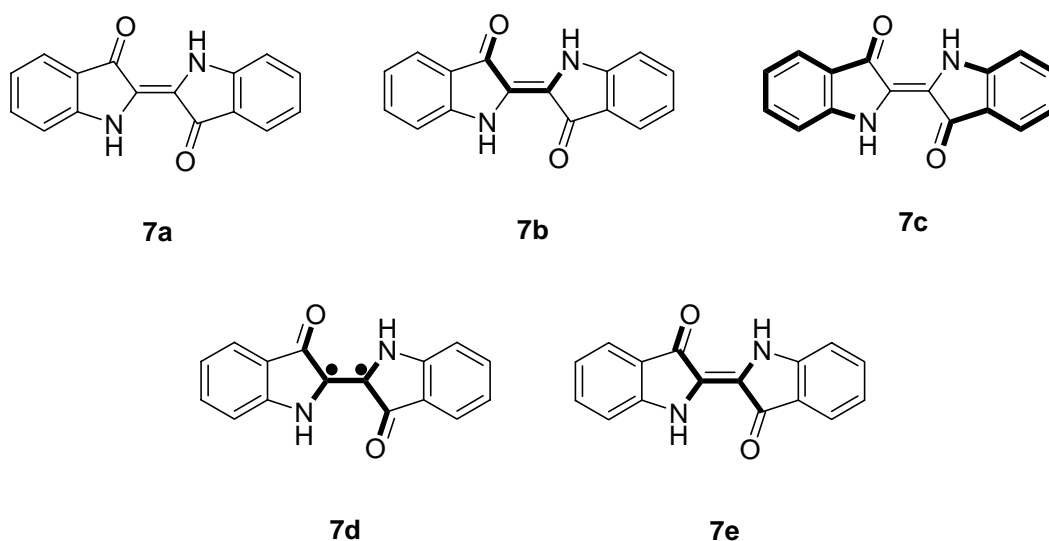
Wird **154** direkt in konz. H_2SO_4 getropft, kommt es direkt zur Dehydratisierung der Alkoholfunktion. In der polaren, protischen und hygroskopischen Schwefelsäure kann sich das stabile tertiäre Carbokation **159** ausbilden, dessen Doppelbindung dann durch einen nucleophilen Angriff das Carbokation **160** bildet. Durch Hydrolyse entsteht dann wahrscheinlich als Zwischenprodukt 1-Chlor-3,3,4,4-tetramethylcyclopentanol (**161**), was schließlich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in das Cyclopentanon **153** übergeht (Schema 27).



Wird versucht, die Isopropylidengruppe in 3,3,4,4-Tetramethylcyclopentanon (**153**) analog der Reaktion beim 2-Indanon (**95**) einzuführen, scheitert diese Transformation. Die Ausgangsverbindung wird zurückgewonnen. Alternativ ist auch eine Reaktion in alkalischer Lösung mit Aceton und anschließender saurer Aufarbeitung denkbar, jedoch wird 3,3,4,4-Tetramethyl-2-isopropylidencyclopentanon (**152**) erneut nicht detektiert.^[62]

3.9 Auswertung der Ergebnisse zum Ur-Indigo

Aus den oben beschriebenen Synthesewegen lässt sich die Bildung von **8** nicht zweifelsfrei nachweisen, wenngleich einige Beobachtungen darauf hinweisen, dass **83** bzw. **8** als Intermediate gebildet worden sind. Um die Bedeutung der Ergebnisse zu unterstreichen, sollen die bisherigen Modelle und Theorien, die für die Farbigkeit des Indigos **7a** verantwortlich sind, zusammengefasst werden.^[6]



In **7b** und **7c** können Polymethin-Strukturelemente lokalisiert werden, auf denen die Farbigkeit dieser Verbindungen beruhen könnte.

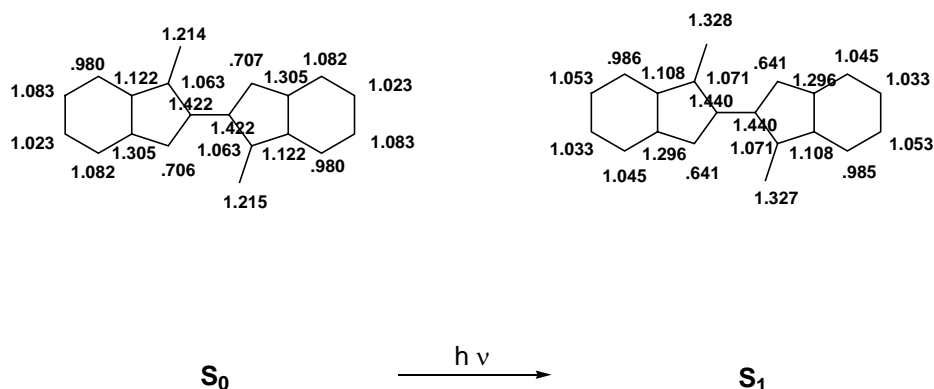
Eine anderes Modell beschreibt Indigo **6** mit einem ausgeprägtem biradikaloiden Charakter, hervorgerufen durch die Kombination zweier radikalischer Teilstrukturen, wie es Struktur **7d** andeutet. Das allgemein akzeptierte Modell schreibt analog unserem Ansatz unter Berücksichtigung der Heteroatome dem Indigo einen eigenständigen Chromophor zu, siehe Struktur **7e**. Es besteht aus zwei Akzeptorgruppen (C=O) und zwei Donatorgruppen (NH), die über eine Ethengruppe kreuzkonjugiert miteinander verbunden sind. Dieses Strukturelement wird auch als „H-Chromophor“ bezeichnet. Allen bisherigen Klassifizierungsprinzipien auch anderer Farbstoffklassen ist eine gewisse Willkür gemeinsam. Die färberischen Aspekte sind überdies in der Regel strukturellen und elektronischen Gesichtspunkten übergeordnet.^[6]

Inzwischen stehen zur quantitativen Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der Struktur einer organischen Verbindung und ihrer Lichtabsorption quantenmechanische Rechenverfahren zur Verfügung. Durch Ermittlung der Valenzelektronenverteilung im elektronischen

Grundzustand S_0 eines Moleküls und seinem ersten angeregten Zustand S_1 lassen sich Werte für Energiedifferenzen dieser Zustände ermitteln.

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (1)$$

Über die Einstein-Gleichung (1) können nun Werte für die zu erwartenden Absorptionswellenlängen erhalten werden. Auf Basis von Nährungsverfahren, unter Berücksichtigung von π -Elektronen und Molekülgrundsysteme, können numerische Resultate erhalten werden, die mit experimentellen Größen, wie Lage der Absorptionsmaxima und Intensitäten gut übereinstimmen. Von Bedeutung hat für die Berechnung der Absorptionseigenschaften organischer Farbstoffe ein von Pariser, Parr und Pople entwickeltes und als PPP-Verfahren in der Literatur eingegangenes Nährungsverfahren.^[6]



Schema 28: Repräsentatives Moleküldiagramm für **8**.

In *Schema 28* sind repräsentativ die π -Elektronendichten für **8** angegeben. Für die Berechnungen im *Schema 28* und in der *Tabelle 5* wurde das PPP-SCF-Programm (U. Wild), mit interner Parametrisierung nichtebener Systeme (B. Knieriem), Version April 1993, verwendet.

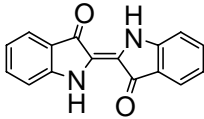
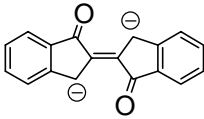
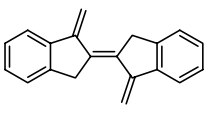
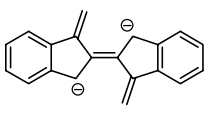
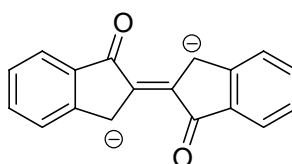
Verbindung				
	7	162	88	8
λ_{max} (theoret.)	649 nm	648 nm	320 nm	707 nm
λ_{max} (exp.)	620 nm	549 nm		

Tabelle 5: Theoretisch und experimentell bestimmte Absorptionsmaxima.

Wie *Tabelle 5* zu entnehmen ist, stimmen die berechneten und experimentell bestimmten Wellenlängen relativ gut für die Verbindung **7** überein. Die Werte für **7** wurden aus der Literatur entnommen.^[6] Bei der Umsetzung von **90** mit Methyllithium kann eine tiefblaue violette Fraktion isoliert werden. Die Rechnungen für **162** deuten darauf hin, dass eine Verschiebung zu längeren Wellenlängen stattfindet. Der experimentell bestimmte Wert liegt mit ca. 100 nm unter dem berechneten Wert.



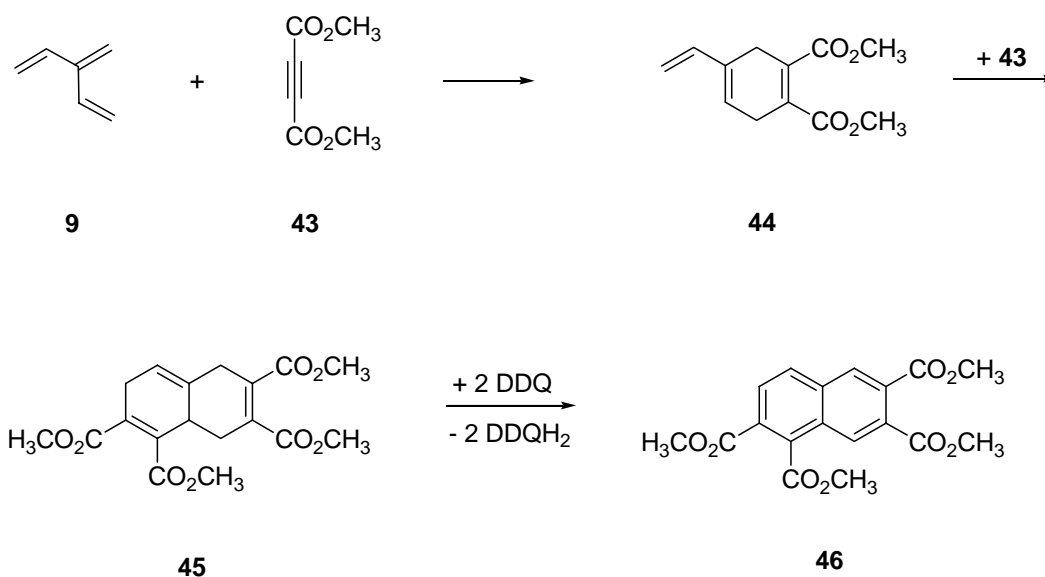
162

Durch Säulenchromatographie konnte in diesem Experiment Spuren einer tiefblauen Substanz isoliert werden, deren GC/MS-Analyse Hinweise auf **90** geben. Von dieser Substanz konnte nur ein verunreinigtes Protonenspektrum aufgenommen werden. Reinigungsversuche führen zu keiner Verbesserung. Bei Raumtemp. wandelt sich diese Substanz in einen roten Feststoff um, der nicht mehr weiter analysiert werden konnte. Die tiefe intensive Farbe kann durch partielle Deprotonierung von **90** unter basischen Bedingungen verursacht worden sein. Wie in *Tabelle 5* zu sehen ist, ist die Farbe in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Absorptionsmaximum für **162**. 549 nm entsprechen einem purpurnen Farbeindruck und bis 600 nm erfolgt ein Übergang von violett zu blau. Bei Absorptionen ab 605 nm werden Substanzen als blaugrün wahrgenommen. Für **162** zeigt sich ein Trend, der in Richtung der berechneten Absorptionsmaxima führt. Die berechnete Absorption für das Ur-Indigo **8** mit 707 nm entspricht einem blaugrünen Farbeindruck.

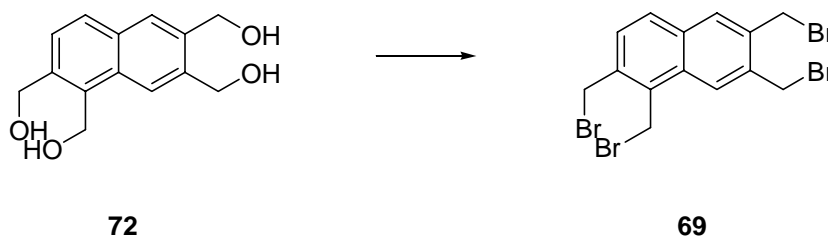
Indirekt haben wir damit einen experimentellen Hinweis für die Nichtnotwendigkeit von Heteroatomen (mindestens von Stickstoffatomen) im Ur-Indigo **8** erhalten. Dieser Befund wird untermauert durch die McMurry-Reaktion von **100**, bei der gleichfalls eine violette Fraktion isoliert wurde; auch diese konnte leider nicht eindeutig charakterisiert werden.

4. Zusammenfassung

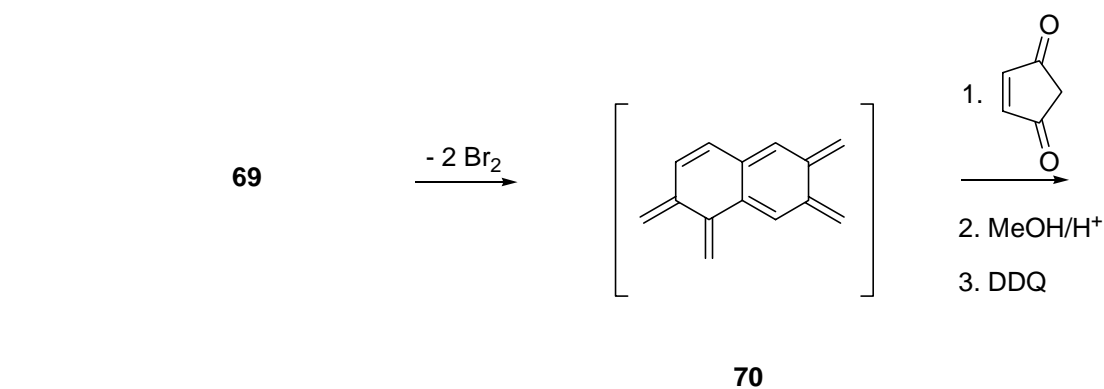
- a) Eines der Hauptziele der Arbeit bildet die Untersuchung des chemischen Potentials von [3]- (**9**) und [4]Dendralen (**10**). Die in der Literatur beschriebenen Herstellungsweisen wurden reproduziert und das Potential der Kohlenwasserstoffe in Dien-transmissiven Diels-Alder-Reaktionen genutzt. Dabei wurde das schon von Tsuge hergestellte 3,5,8,8a-Tetrahydronaphthalin-1,2,6,7-tetracarbonsäuretetramethylester (**45**) synthetisiert, dass durch Dehydrierung in **46** übergeführt wurde.



Verbindung **46** konnte über den Alkohol **72** in das Tetrabromid **69** umgewandelt werden.

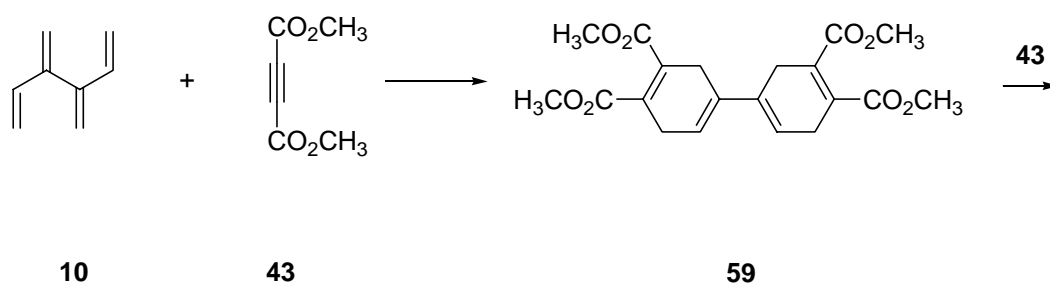


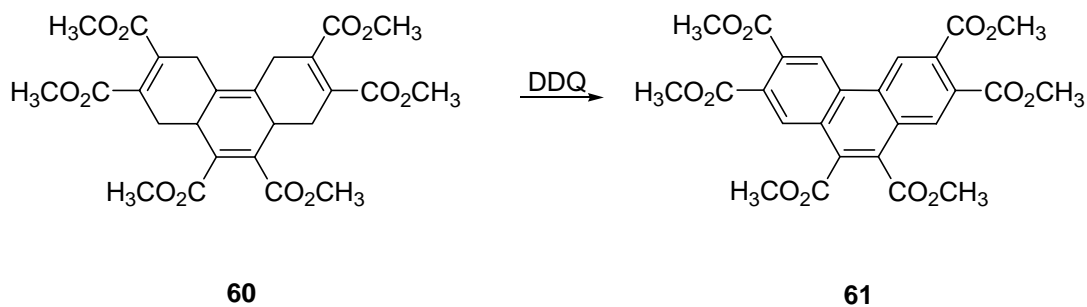
Aus **69** konnte durch Debromierung das reaktive Intermediat **70** generiert werden.



Durch Abfangexperimente konnte der Naphthalingrundkörper über das Intermediat **70** linear und angular zum Benzo[*a*]anthracen-2,3,9,10-tetracarbonsäuretetramethylester (**87**) anelliert werden. Die Reaktionssequenz kann prinzipiell wiederholt werden, wobei die Methode in der zunehmenden schlechten Löslichkeit der Zwischenstufen ihre präparativen Grenzen finden dürfte.

Die Chemie von [4]Dendralen (**10**) wurde durch Addition von Acetylendicarbonsäuredimethylester (**43**) an **10** untersucht.

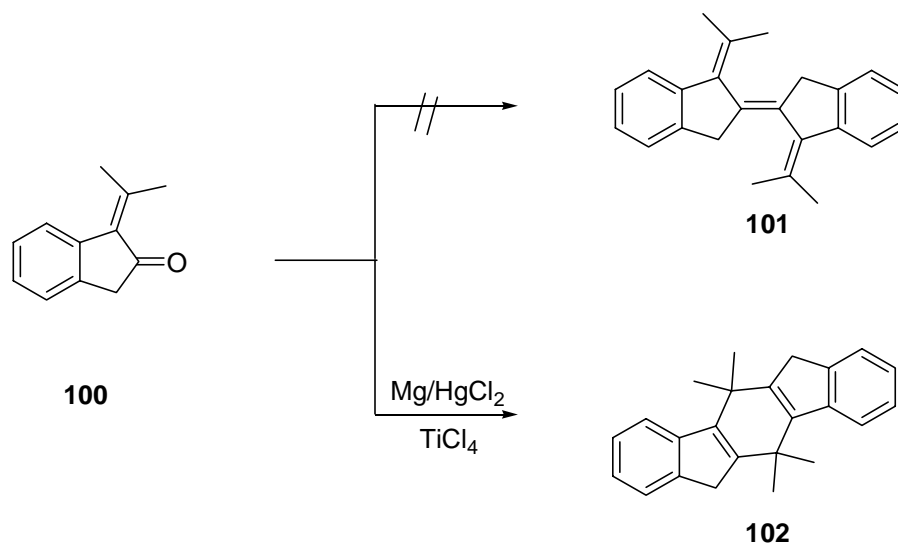




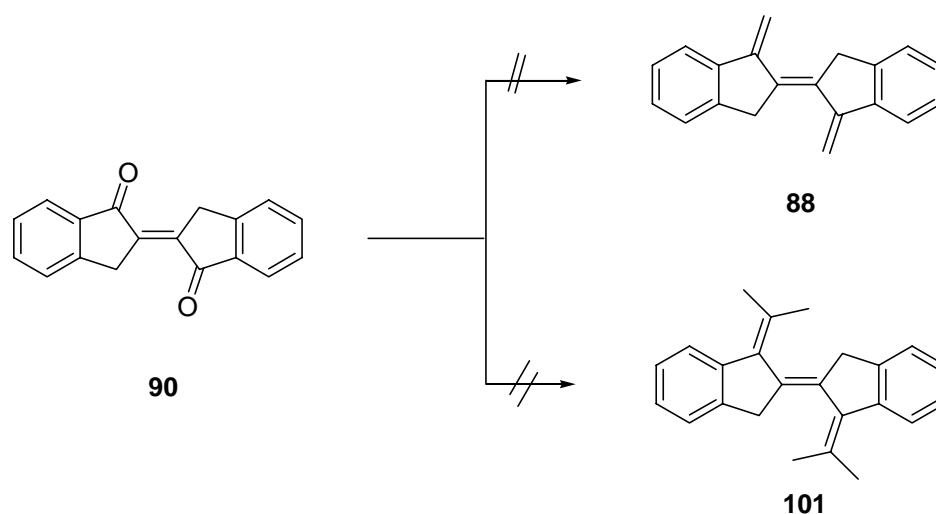
Das erhaltene 2:1-Addukt **59** ist reaktionsträger als seine Vorstufen, kann aber dennoch zum 3:1-Addukt **60** umgesetzt werden. Durch Aromatisierung wird **60** in das hexasubstituierte Phenanthren **61** übergeführt.

- b) Um die Bedeutung der Kreuzkonjugation bei Farbstoffen zu untersuchen, wurde im zweiten Teil der Arbeit versucht, den sog. Ur-Indigo oder all-Kohlenstoffindigo **8** herzustellen.

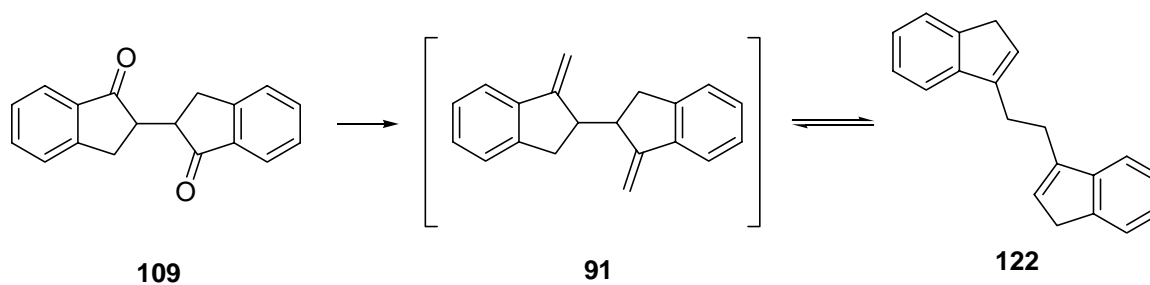




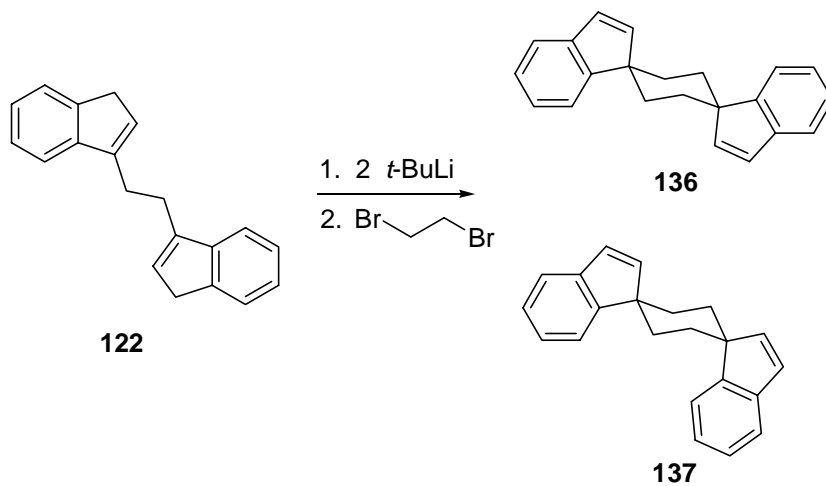
Hierbei entsteht nicht das erhoffte **101**, sondern das neuartige Bisinden **102**. Auf einem alternativen Syntheseweg wurde versucht, das Diketon **90** zu **88** bzw. **101** zu methylenieren. Alle Versuche mit Wittig-, Oshima-Lombardo- und Tebbe-Reagenzien sowie eine gekreuzte McMurry-Reaktion von **85** mit Aceton scheiterten, wobei ein Grund in der schlechten Löslichkeit bzw. Nichtlöslichkeit von **90** in den betreffenden Lösungsmitteln zu sehen ist.



Wendet man die Olefinierungsreaktionen auf **109** an, so verlaufen diese erfolgreich, liefern jedoch nicht das semicyclische Dien **91** sondern sein Cope-Unlagerungsprodukt **122**.



Aus **122** können nach doppelter Deprotonierung und Umsetzung mit 1,2-Dibromethan die neuen Spiroverbindungen **136** und **137** hergestellt werden, die unter anderem durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert wurden.



5 Experimenteller Teil

5.1 Arbeitsmittel, Geräte und Techniken

Dünnschichtchromatographie: DC-Plastikfolien (SiO_2 , Schichtdicke 0.25 mm): Polygram Sil G/UV₂₅₄ der Firma Macherey Nagel & Co. (Düren)

Säulenchromatographie: SiO_2 : Kieselgel 60 (70-230 mesh)

Schmelzpunkte: Schmelzpunkte unterhalb 200°C wurden mit einem Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsgerät und Schmelzpunkte oberhalb 200°C wurden mit einem Kofler-Heiztischmikroskop „Thermopan“ der Fa. Reichert (Wien) bestimmt.

Sublimation: Es wurde ein Temperaturgradientensublimationsgerät der Firma Esoteric Chemicals verwendet.

NMR Spektroskopie: ^1H - und ^{13}C -Spektren wurden mit den folgenden Geräten gemessen: Bruker AC-200 ^1H NMR (200.1 MHz); ^{13}C NMR (50.3 MHz),

Bruker DRX-400 ^1H NMR (400.1 MHz); ^{13}C NMR (100.6 MHz)

Als interner Standard diente Tetramethylsilan (TMS). Für die Multiplizitäten stehen folgende Abkürzungen: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartet). Die ^{13}C NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandenkoppelt aufgenommen und die Spinmultiplizitäten mittels DEPT-Technik bestimmt.

IR-Spektroskopie: IR-Spektren wurden bei Feststoffen als KBr-Preßling und bei Flüssigkeiten als Film mit einem NICOLET 320 FT-IR-Spektrometer aufgenommen. ATR-IR-Spektren wurden mit einem Bruker Tensor 27 Spektrometer gemessen. Für die Intensitäten der Absorptionsbanden gelten folgende Abkürzungen: s (strong), m (medium) und w (weak).

UV/Vis-Spektroskopie: UV/Vis-Spektren wurden mit einm Gerät vom Typ HP 8452A Diode Array oder Varian Cary 100 BIO aufgenommen

Massenspektroskopie: Massenspektren wurden mit einem Gerät des Typs FINNIGAN MAT 90x gemessen. Die Ionisation erfolgt mittels Elektronenstoß-Ionisation (70 eV) oder durch chemische Ionisation (CI), wobei NH_3 als Reaktand-Gas verwendet wurde

GC/MS-Spektren wurden an einem FINNIGAN TSQ 700 (EI, 70 eV) gemessen. Der Massenspektrometer war mit einem HP 5890A Gaschromatographen verbunden.

Elementaranalyse: Die Analysen wurden am Institut für Pharmazeutische Chemie der TU Braunschweig durchgeführt.

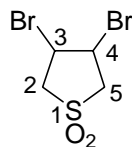
Röntgenstrukturanalyse: Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Bruker SMART 1000 CCD Diffraktometer durchgeführt.

Theoretische Berechnungen

Berechnungen wurden mit einem PC mit dem Programm Spartan (PC Spartan Pro 1.0.5, Aug. 16, 2000) durchgeführt.

5.2 Beschreibung der Versuche

5.2.1 3,4-Dibromtetrahydrothiophen-1,1-dioxid (50)



50

Eine Lösung von 6.54 mL (0.127 mol) Brom in 10 mL CHCl_3 wird während 6 h zu einer unter Rückfluss erhitzten Lösung aus 15 g (0.127 mol) 2,5-Dihydrothiophen-1,1-dioxid (**15**) in 30 mL CHCl_3 unter Stickstoff getropft. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird aus einem Gemisch aus 250 mL Wasser und Ethanol (2:1) umkristallisiert. Nach Trocknen resultieren 32.7 g (93 %) 3,4-Dibromtetrahydrothiophen-1,1-dioxid (**50**) als farbloses Produkt. Die Herstellung der Verbindung wird in der Literatur beschrieben, jedoch sind die Daten dort unvollständig.^[26]

Schmp.: 145 °C;

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 3.54 (2H, m), 4.03 (1H, m) (2-,5-H), 4.79 (2H, m, 3-,4-H).

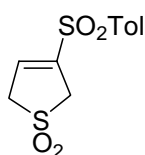
^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ = 45.6 (d, C-3,-4), 58.3 (t, C-2,-5);

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3019 cm^{-1} (m), 2984 (w), 2940 (w), 1406 (m), 1326 (s), 1315 (s), 1291 (s), 1264 (s), 1263 (s), 1238 (s), 1146 (s), 1116 (s), 1099 (m), 907 (m), 838 (s), 702 (w), 564 (m), 461 (s), 433 (m);

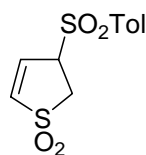
UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 208 nm (4.9), 218 (4.6), 232 (4.3), 240 (4.2), 252 (4.2), 264 (4.0), 282 (3.9), 296 (3.8), 312 (3.6), 324 (3.4);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 278 (3) [M^+], 213 (3), 135 (100), 133 (98), 108 (12), 106 (10), 53 (76);

5.2.2 3-(Toluol-4-sulfonyl)-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (51) und 3-(Toluol-4-sulfonyl)-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (52)



51



52

In eine Lösung aus 14 g (50.4 mmol) **50** und 37.8 g (151.3 mmol) Natrium-4-toluolsulfinattetrahydrat in 400 mL Methanol wird 2.2 g (55.4 mmol) Natriumhydroxid gegeben. Die Lösung wird 4 h refluxiert und dann auf etwa 400 g Eis gegossen. Das Rohprodukt wird filtriert und an der Luft über Nacht getrocknet. Anschließend wird es in Ethanol aufgenommen und heiß filtriert. Die Mutterlauge wird konzentriert. Nach dem Abkühlen resultieren 7.5 g (55 %) zwei nicht trennbare Regioisomere 3-(Toluol-4-sulfonyl)-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**51**) und 3-(Toluol-4-sulfonyl)-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**52**). Die Verbindungen sind literaturbekannt, jedoch sind die Daten dort unvollständig.^[27]

Schmp.: 120 °C;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.48 (3H, s, Tol), 3.87 (2H, m, CH₂SO₂CH₂), 4.05 (2H, m, CH₂SO₂CH₂), 7.02 (1H, m, CH=C-SO₂Tol), 7.41 (2H, d, J = 8.4 Hz, ArH), 7.76 (2H, d, J = 8.4 Hz, ArH); 2.Isomer: 2.49 (3H, s, ArCH₃), 3.47 (2H, d, J = 7 Hz, SO₂CH₃), 4.63 (1H, tt, J = 7.0, 2.3 Hz, =CH-CH(SO₂Ar)-), 6.84 (2H, qd, J = 8.7, 2.4 Hz, -CH=CH-), 8.41 (2H), 8.76 (2H);

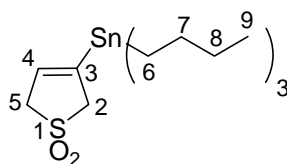
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): 1. Isomer δ = 21.8 (q), 53.8 (t), 57.9 (t), 128.3 (d), 130.4 (d), 131.1 (d), 133.9 (s), 139.3 (s), 146.1 (s)-2. Isomer: 21.8 (q), 48.2 (t), 63.9 (d), 129.1 (d), 130.2 (d), 131.5 (d), 131.8 (s), 136.7 (d), 146.7 (s);

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3425 cm⁻¹ (w), 2934 (m), 2951 (m), 2981 (m), 3018 (m), 3060 (m), 1621 (m), 1597 (m), 1494 (w), 1400 (w), 1326 (s), 1316 (s), 1307 (s), 1251 (m), 1232 (m), 1154 (s), 1134 (s), 1094 (m), 1043 (m), 1016 (m), 996 (w), 812 (m), 742 (s), 723 (m), 717 (m), 705 (m), 697 (m), 658 (s), 606 (m), 597 (m), 583 (s), 568 (w), 543 (s), 495 (w), 445 (m), 422 (m), 414 (m);

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 202 nm (4.3), 204 (4.3), 236 (4.1), 254 (3.4), 264 (3.1), 274 (2.9);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 272 (38) [M⁺], 208 (16), 155 (26), 144 (18), 139 (100), 129 (24), 91 (62), 65 (27), 53 (64);

5.2.3 3-Tributylstannyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**26**)



17.13 g (63 mmol) **51** und **52** und 500 mg (3.2 mmol) 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) werden in 375 mL Benzol gelöst. Anschließend wird unter Inertgasbedingungen 4.28 g (14.68 mmol) Tributylzinnhydrid zugegeben. Das Gemisch wird 10 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel entfernt und der Reaktionsrückstand in Hexan aufgenommen. Der entstandene Feststoff wird filtriert und mit Hexan gewaschen. Die kombinierten Hexanfraktionen werden konzentriert und liefern ein gelbes Öl, das durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Hexan mit steigenden Anteilen Ethylacetat) gereinigt wird. Es wird ein Gemisch aus 3-Tributylstannyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**26**) und 2-Tributylstannyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid als farblose Flüssigkeit isoliert. Erneute Reinigung durch Säulenchromatographie führt zur Isolierung und Trennung von 12.76 g (54%) 3-Tributylstannyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**26**).^[28]

R_F (Hexan/Ethylacetat(8:1)) = 0.22;

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (9H, t, J = 7.5 Hz, 9-H), 0.98 (6H, m, 6-H), 1.30 (6H, sext, J = 7.5 Hz, 8-H), 1.50 (6H, m, 5-H), 3.70 (2H, br. s, 5-H), 3.73 (2H, br.s, 2-H), 6.06 (1H, m, $J_{\text{Sn-H}}$ = 42.2 Hz, 4-H);

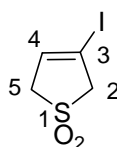
$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 9.3 (t, C-6), 13.3 (q, C-9), 26.9 (t, C-8), 28.7 (t, C-7), 56.0 (t, C-5), 61.1 (t, C-2), 132.0 (d, C-4), 141.2 (s, C-3);

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2957 cm^{-1} (s), 2926 (s), 2872 (m), 2853 (m), 1572 (w), 1465 (m), 1418 (w), 1401 (w), 1377 (w), 1340 (w), 1312 (s), 1228 (s), 1195 (w), 1183 (w), 1123 (s), 1075 (w), 1022 (w), 1004 (w), 961 (w), 904 (w), 876 (w), 867 (w), 692 (m), 653 (m);

UV/Vis (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 204 nm (4.2), 216 (3.9), 232 (3.4), 242 (3.2), 254 (3.1), 264 (2.9), 282 (2.9);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 408 (1) $[\text{M}^+]$, 351 (44), 287 (100), 231 (25), 177 (77), 147 (5), 121 (26);

5.2.4 3-Iod-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**27**)



27

Es wird 0.234 g (0.92 mmol) Iod in einer Lösung von 0.376 g (0.92 mmol) 3-Tributylstannyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**26**) in 10 mL CH_2Cl_2 bei 0 °C unter Stickstoff im Dunkeln gelöst. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemp. erwärmt und über Nacht gerührt. Nach

Waschen mit 5 mL gesättigter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, 20 mL Wasser und gesättigter NaCl -Lösung wird mit MgSO_4 getrocknet. Nach Konzentration wird das Gemisch durch Säulenchromatographie (Kieselgel: Hexan mit steigenden Anteilen Ethylacetat) gereinigt. Nach Umkristallisation aus Ether wird 0.108 g (48 %) 3-Iod-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**26**) als farbloser Feststoff isoliert.^[22]

Schmp.: 160 °C;

R_f(Hexan/Ethylacetat(2:1)) = 0.26;

¹H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 3.77, 3.94 (2 x m, je 2H, 2-,5-H), 6.56 (m, 1H, 3-H);

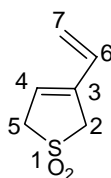
¹³C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ = 58.7, 63.7 (2 x t, C-2,-5), 83.1 (s, C-3), 132.9 (d, C-4);

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3425 cm^{-1} (m), 3074 (s), 3045 (m), 3013 (s), 2970 (s), 2927 (m), 2921 (m), 2855 (w), 1614 (m), 1404 (s), 1291 (s), 1243 (s), 1230 (s), 1174 (w), 1126 (s), 1087 (m), 1015 (m), 977 (m), 884 (m), 795(m), 702 (w), 691 (w), 599 (s), 454 (s), 435 (m), 417 8s), 398 (m);

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 204 nm (3.7), 210 (3.7), 218 (3.8), 246 (2.8), 252 (2.8), 262 (2.7), 272 (2.6), 280 (2.5), 290 (2.4);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 244 (47) [M^+], 180 (65), 127 (4), 53 (100);

5.2.5 3-Vinyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**21**)



21

Es werden 1.7 g (7 mmol) 3-Iod-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**27**) und 2.2 g (7 mmol) Tributylvinylzinn in DMF gelöst. Die Lösung wird entgast und eine Spatelspitze Bis-(Acetonitril)palladium-(II)-dichlorid hinzugefügt. Das Gemisch wird bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gemisch konzentriert und durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Hexan mit steigenden Anteilen Ethylacetat) gereinigt. Es werden 650 mg (64%) eines kristallinen Feststoffes **20** isoliert.^[22]

Schmp.: 90 °C;

R_F (Hexan/Ethylacetat (2:1)) = 0.20;

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.88 (m, 2H, 2-H), 3.93 (m, 2H, 5-H), 5.11 (d, 1H, 7-H, J = 17.5 Hz, $\text{CH}(\text{H})=\text{CH}-$), 5.30 (d, 1H, 7-H, J = 10.7 Hz, $\text{CH}(\text{H})=\text{CH}-$), 5.95 (m, 1H, 4-H, $\text{CH}=\text{CR}-$), 6.37 (dd, 1H, J_1 = 10.7, J_2 = 17.5 Hz, 6-H);

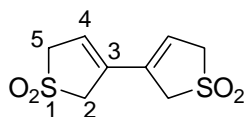
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 54.8 (t, C-2), 57.3 (t, C-5), 118.4 (t, C-7), 121.2 (d, C-4), 132.5 (d, C-6), 136.2 (s, C-3);

IR (Diamant-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3095 cm^{-1} (w), 3062 (w), 3011 (w), 2965 (w), 2939 (w), 1852 (w), 1634 (w), 1587 (w), 1412 (m), 1397 (m), 1342 (w), 1287 (s), 1251 (s), 1169 (m), 1127 (s), 1110 (s), 1022 (m), 993 (s), 920 (s), 880 (m), 818 (s), 782 (s), 716 (w), 665 (w), 607 (s), 562 (s);

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 226 nm (4.2), 254 (2.7), 274 (2.6), 300 (2.5), 342 (2.4);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 144 (26) [M^+], 81 (5), 80 (74), 79 (100), 78 (7), 77 (29), 65 (7), 64 (20), 53 (6), 52 (11), 51 (10), 50 (7), 44 (78), 41 (7);

5.2.6 2,5,2',5'-Tetrahydro-[3,3']bithiophenyl-1,1',1'-tetroxid (28)



27

Es werden 0.105 g (0.429 mmol) 3-Iod-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**26**) und 0.164 g (0.515 mmol) 3-Tributylstannyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**25**) in 20 mL DMF gelöst. Die Lösung wird entgast und eine Spatelspitze Bis-(Acetonitril)-palladium-(II)-dichlorid wird hinzugefügt. Das Gemisch wird bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gemisch konzentriert und über SiO_2 mit viel Ethylacetat als Lösungsmittel filtriert. Anschließend wird konzentriert und mit Pentan gewaschen. Es wird 91 mg (91%) eines farblosen Feststoffes isoliert.^[22]

Schmp.: >280 °C (Zersetzung);

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.06 (br. s, 2H, 2-H), 4.13 (s, 2H, 5-H), 6.16 (s, 1H, 4-H);

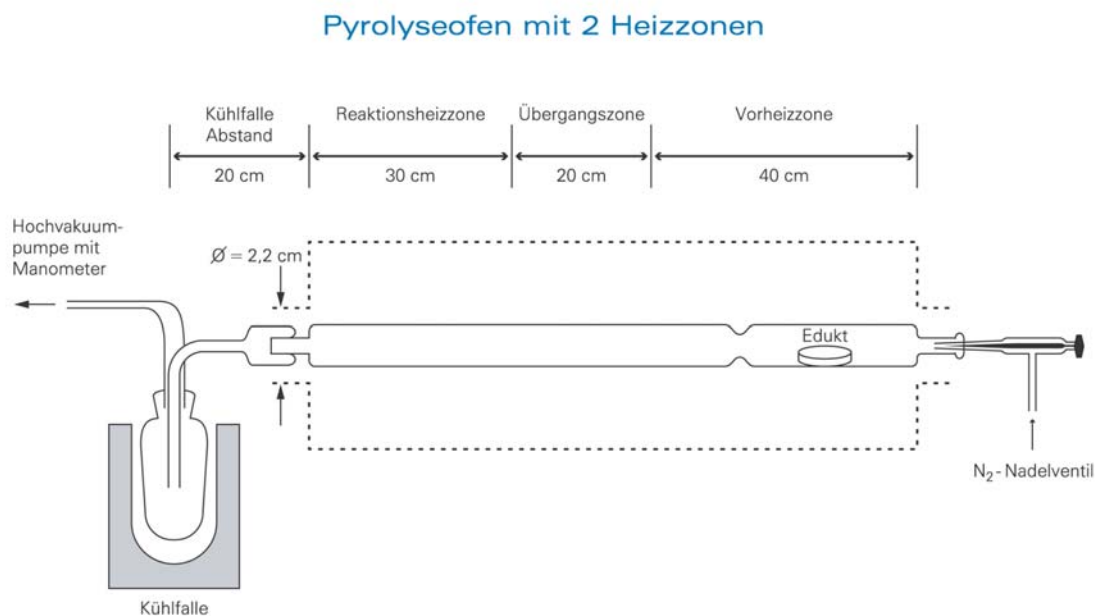
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 54.2 (t, C-2), 56.6 (t, C-5), 122.9 (d, C-2), 131.8 (s, C-1);

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3441 cm^{-1} (w), 3069 (w), 2984 (w), 2980 (w), 2934 (w), 1407 (w), 1399 (w), 1313 (m), 1292 (s), 1278 (m), 1239 (m), 1125 (s), 907 (w), 796 (m), 670 (w), 567 (m), 455 (m), 416 (w);

UV/Vis (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 228 nm (4.1), 234 (4.2), 240 (4.1), 244 (4.0), 248 (3.7), 282 (2.6), 310 (2.6), 324 (2.6);

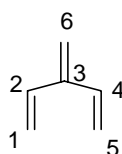
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 234 (3) [M^+], 170 (3), 106 (12), 105 (60), 104 (79), 103 (10), 92 (7), 91 (100), 79 (22), 78 (47), 77 (22), 66 (3), 65 (19), 64 (71), 63 (8), 53 (11), 52 (12), 51 (24), 50 (12), 48 (24);

5.2.7 Apparatur zur Freisetzung der Dendralene



Die Blitzvakuum-Pyrolyse wird in einem “GERO-Standardrohrforn Typ 2ZRO 30-850“ mit zwei Heizzonen durchgeführt. Der Quarzrohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 2.2 cm konnte durch Stickstoff-Nadelventil druckreguliert werden. Die Überführung der Edukte in die Gasphase erfolgt durch schrittweises Verdampfen aus dem in der Vorheizzone platziertem Probenschiffchen. Dabei werden maximal 300-350 mg Edukt eingesetzt. Der Druck im System beträgt $3 \cdot 10^{-3}$ mbar. Die Kühlfalle wird mit flüssigem Stickstoff gefüllt.

5.2.7.1 [3]Dendralen (3-Methylenpenta-1,4-dien)(9)



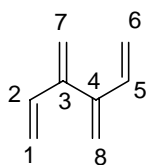
Es wird 250 mg (1.7 mmol) 3-Vinyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**21**) im Probenschiffchen vorgelegt und dieses im Quarzrohrreaktor im Bereich der Vorheizzone platziert. Nachdem sich ein Druck im System von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar aufgebaut hat, wird die Temperatur der Reaktionsheizzone und der Vorheizzone auf 450 °C reguliert und gehalten. Nach 2 h wird die Temperatur noch einmal jeweils auf 550 °C erhöht und die Temperatur weitere 3 h gehalten. Typischerweise bildet sich an der Grenzfläche der Kühlfalle zum N₂ fl. ein gelb/grüner Film. In der Kühlfalle werden 138 mg (100 %) einer gelbgrünen Flüssigkeit isoliert, die sich bei längerem Stehen verdunkelt. Die spektroskopischen Daten sind in der Literatur beschrieben.^[22]

R_F (Pentan) = 0.60;

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 4.95 (br. s, 2H, 6-H), 4.95 (br. d, J = 11.3 Hz, 2H, 1-,5-H), 5.19 (dd, J_1 = 1.5, J_2 = 17.5 Hz, 2H, 1-,5-H), 6.21 (dd, J_1 = 1.5, J_2 = 17.4 Hz, 2H, 2-,4-H);

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 115.5 (t, C-1,-5), 115.6 (t, C-6), 135.8 (d, C-2,-4), 144.6 (s, C-3);

5.2.7.2 [4]Dendralen (3,4-Dimethylenhexa-1,5-dien)(**10**)



10

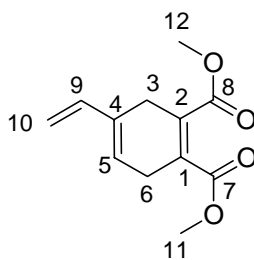
Es wird 300 mg (1.3 mmol) 2,5,2',5'-Tetrahydro-[3,3']bithiophenyl-1,1,1',1'-tetraoxid (**28**) ins Probenschiffchen gelegt und dieses in den Quarzrohrreaktor im Bereich der Vorheizzone des Rohrofens platziert. Nachdem sich ein Druck im System von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar aufgebaut hat, wird die Temperatur der Reaktionsheizzone und der Vorheizzone auf 450 °C reguliert und gehalten. Nach 2 h wird die Temperatur noch einmal jeweils auf 550 °C erhöht und die Temperatur weitere 3 h gehalten. In der Kühlfalle werden 136 mg (100 %) der Flüssigkeit **9** isoliert, die sich bei längerem Stehen verdunkelt. Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[22]

R_F (Pentan) = 0.60;

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 5.07 (m, 2H), 5.11 (br. d, J = 10.6 Hz, 2H), 5.19 (br. d, J = 17.4 Hz, 2H), 5.25 (m, 2H), 6.44 (dd, J_1 = 17.6, J_2 = 10.6 Hz, 2H);

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 116.5 (t), 117.7 (t), 137.4 (d), 146.4 (s);

5.2.8 4-Vinylcyclohexa-1,4-dien-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**44**)

**44**

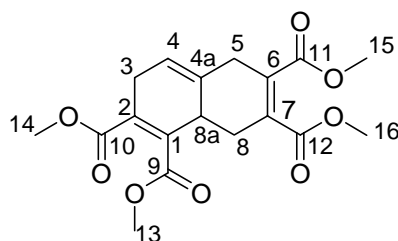
0.690 g (8.7 mmol) [3]Dendralen (**10**) wird in 10 mL Benzol aufgenommen und die Lösung mit 2.1 mL (17.4 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**43**) versetzt. Die Lösung wird 12 h refluxiert. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch konzentriert und durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Hexan mit steigenden Anteilen Ethylacetat) gereinigt. Es wird 1.2 g (80 %) des Diesters **44** als farblose Flüssigkeit isoliert. Die Synthese von **44** wird in der Literatur beschrieben.^[24]

$R_F(\text{Hexan/Ethylacetat}(3:1)) = 0.5$;

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.12$ (br. s, 2H, 6-H), 3.13 (br. s, 2H, 3-H), 3.78 (s, 3H), 3.81 (s, 3H)(11-,12-H), 5.03 (dd, $J_1 = 10.8$, $J_2 = 17.5$ Hz, 2H, H-10), 5.75 (d, $J = 10.8$ Hz, 1H, H-5), 6.33 (dd, $J_1 = 10.8$, $J_2 = 17.5$, 1H, H-9);

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 26.7$ (t, C-6), 28.6 (t, C-3), 52.2, 52.3 (2 x q, C-11,-12), 112.3 (t, C-10), 123.5 (d, C-5), 137.7 (d, C-9), 140.6 (s, C-2), 152.0 (s, C-1), 168.0 (s, C-8), 168.4 (s, C-7);

5.2.9 3,5,8,8a-Tetrahydronaphthalin-1,2,6,7-tetracarbonsäuretetramethylester (**45**)

**44**

1.2 g (5.4 mmol) 4-Vinyl-1,4-cyclohexadien-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**44**) in 15 mL Toluol wird mit 1.3 ml (10.8 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**43**) versetzt. Nach 72 h refluxieren wird das Reaktionsgemisch konzentriert und durch Säulenchromatographie

(Kieselgel: Hexan mit steigenden Anteilen Ethylacetat) gereinigt. Es werden 1.43 g (72 %) des Tetraesters **44** als farblose Flüssigkeit isoliert. Die Synthese von **44** wird in der Literatur beschrieben.^[24]

R_F (Hexan/Ethylacetat (1:1)) = 0.46;

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.93 (br.s, 1H, 8a-H), 2.73-2.84 (m, 2H, 3-H), 2.93-3.18 (m, 2H, 5-H), 3.10-3.30 (m, 2H, 8-H), 3.78 (m, 9H, 14-,15-,16-H), 3.80 (s, 3H, 13-H), 5.31 (s, 1H, 4-H);

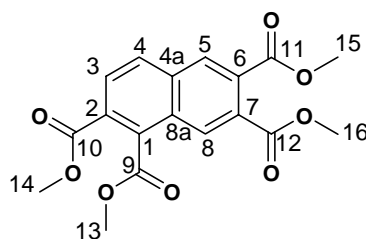
$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 20.9 (d, C-8a), 27.8 (t, C-5), 33.4 (t, C-3), 34.3 (t, C-8), 52.20 (q, C-14,-15,-16), 52.25 (q, C-13), 117.0 (d, C-4), 129.6 (s, C-6), 132.0 (s, C-4a), 133.6 (s, C-2), 133.8 (s, C-1), 134.6 (s, C-7), 167.2 (s, C-12), 167.4 (s, C-9), 167.5 (s, C-10), 167.5 (s, C-11);

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3637 cm^{-1} (w), 3628 (w), 3585 (w), 3554 (w), 3552 (w), 3436 (w), 3002 (m), 2954 (s), 2900 (m), 2846 (w), 1739 (s), 1737 (s), 1731 (s), 1728 (s), 1724 (s), 1720 (s), 1651 (s), 1609 (m), 1600 (m), 1436 (s), 1395 (m), 1360 (m), 1280 (s), 1274 (s), 1272 (s), 1266 (s), 1264 (s), 1198 (s), 1153 (s), 1074 (s), 1059 (s), 1059 (s), 1042 (s), 956 (m), 823 (m), 809 (m), 786 (m), 762 (m), 752 (m);

UV/Vis (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 206 nm (4.8), 230 (4.4), 244 (4.3), 256 (4.2), 284 (3.9), 290 (3.9), 310 (3.3), 328 (3.3), 342 (3.0);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 364 (8) [M^+], 360 (14), 333 (87), 332 (100), 301 (38), 300 (74), 285 (21), 271 (87), 257 (31), 241 (56), 221 (72), 213 (76), 205 (12), 186 (21), 176 (10), 163 (17), 155 (21), 142 (15), 128 (23), 115 (11), 88 (15), 82 (84), 84 (96), 77 (10), 59 (28), 43 (24);

5.2.10 Naphthalin-1,2,6,7-tetracarbonsäuretetramethylester (**46**)



46

1.1 g (3 mmol) 3,5,8,8a-Tetrahydronaphthalin-1,2,6,7-tetracarbonsäuretetramethylester (**45**) und 1.4 g (6.1 mmol) DDQ werden in 20 mL Toluol gelöst und die Lösung 24 h refluxiert. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der

Rückstand über Aluminiumoxid filtriert, um das entstandene Hydrochinon abzutrennen. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Hexan und steigenden Anteilen an Ethylacetat liefert 580 mg (54 %) des Tetraesters **46**. Die Synthese der Verbindung wird in der Literatur berichtet.^[24]

Schmp.: 298 °C;

R_F (Hexan/Ethylacetat (1:1)) = 0.46;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.96 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 3.97 (s, 3H), 4.10 (s, 3H) (13-,14-,15-,16-H), 7.99 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, 4-H), 8.10 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, 3-H), 8.26 (s, 1H, 8-H), 8.27 (s, 1H, 5-H);

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 52.8, 52.8 (q, C-15,-16), 52.8 (q, C-13), 53.1 (q, C-14), 127.5 (s, C-2), 127.6 (d, C-3), 128.1 (d, C-8), 129.3 (s, C-6), 130.0 (d, C-5), 130.3 (d, C-4), 130.7 (s, C-7), 134.8 (s, C-8a), 135.0 (s, C-4a), 165.5, 167.2, 167.2, 168.2 (4 x s, C-9,-10,-11,-12);

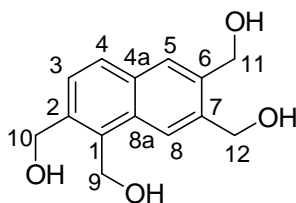
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3440 cm⁻¹(w), 3010 (w), 2956(m), 2930 (w), 2848 (w), 1743 (s), 1728 (s), 1627 (w), 1596 (w), 1465 (w), 1438 (s), 1369 (m), 1321 (m), 1291 (s), 1276 (s), 1260 (sa), 1234 (m), 1210 (m), 1199 (m), 1150 (m), 1133 (s), 1067 (s), 1027 (m), 983 (w), 968 (w), 948 (w), 923 (m), 905 (w), 833 (m), 825 (w), 798 (m), 785 (m), 767 (w), 744 (m);

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 208 nm (4.1), 218 (4.2), 232 (4.5), 246 (4.7), 286 (3.8), 278 (3.8), 310 (3.3), 332 (3.2), 344 (3.3);

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 360 [M⁺] (44), 329 (100);

HRMS (C₁₈H₁₆O₈, 360.31): ber. 360.0845
gef. 360.0838 ± 0.8 ppm;

5.2.11 1,2,6,7-Tetrakis(hydroxymethyl)naphthalin (**72**)



72

0.8 g (20.2 mmol) LiAlH₄ wird in etwa 20 mL abs. THF suspendiert. Anschließend wird bei 0 °C 1.82 g (5 mmol) des Tetraesters **46** in 10 mL THF in die Suspension getropft und danach 5 h refluxiert. Nach Abschluss der Reaktion wird durch Zugabe von H₂O hydrolysiert. Das

Gemisch wird zehnmal mit 100 mL Ethylacetat extrahiert. Nach Trocknen und Entfernen der organischen Phase resultieren 0.83 g (66 %) 1,2,6,7-Tetrakis(hydroxymethyl)naphthalin (**72**).

Schmp.: 326 °C;

R_F (EtOH/Hexan (1:1)) = 0.54;

¹H NMR (400 MHz, D₂O): δ = 4.79 (s, 2H, 11-H), 4.81 (s, 2H, 10-H), 4.84 (s, 2H, 12-H), 5.83 (s, 2H, 9-H), 7.48 (d, 1H, 3-H, J = 8.5 Hz), 7.81 (s, 1H, 5-H), 7.82 (d, 1H, 4-H, J = 8.5 Hz), 8.10 (s, 1H, H-8);

¹³C NMR (100 MHz, D₂O): δ = 58.5 (t, C-9), 63.9 (t, C-11), 64.1 (t, C-12), 64.4 (t, C-10), 126.0 (d, C-8), 129.9 (d, C-3), 130.3 (d, C-5), 131.3 (d, C-4), 133.9 (s, C-7), 135.2 (s, C-1), 135.4 (s, C-4a), 138.7 (s, C-6), 139.2 (s, C-2), 139.4 (s, C-8a);

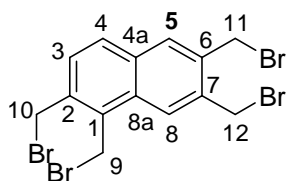
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3379 cm⁻¹ (s), 3375 (s), 2957 (m), 2908 (m), 2871 (m), 2867 (m), 2859 (m), 1637 (w), 1450 (w), 1439 (w), 1420 (w), 1384 (w), 1349 (w), 1171 (w), 1135 (m), 1100 (w), 1077 (m), 1048 (m), 1003 (s), 887 (m);

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 210 nm (4.2), 228 (4.4), 230 (4.4), 234 (4.6), 250 (3.5), 254 (3.5), 260 (3.5), 274 (3.5);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 248 (100) [M⁺], 232 (71), 230 (13), 212 (77), 201 (27), 196 (46), 183 (50), 169 (19), 157 (19), 155 (67), 141 (53), 139 (14), 128 (71), 115 (29);

HRMS (C₁₄H₁₆O₄, 248.27): ber. 248.1048
gef. 248.1043 \pm 2 ppm;

5.2.12 1,2,6,7-Tetrakis(brommethyl)naphthalin (**69**)



69

4.25 g (16.2 mmol) Triphenylphosphin wird in etwa 100 mL abs. Dichlormethan unter Inertgas gelöst. Anschließend wird 0.8 mL (16.2 mmol) Brom zugetropft. In die auf 0 °C abgekühlte Lösung wird 400 mg (1.62 mmol) des Tetraalkohols **72** portionsweise zugegeben. Es wird noch weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt und dann das Reaktionsgemisch konzentriert und durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Hexan mit steigenden Anteilen CH₂Cl₂) gereinigt. Es wird 550 mg (68 %) des Tetrabromids **69** isoliert.

Schmp.: 322 °C;

R_F (Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1)) = 0.67;

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.66 (s, H-10), 4.79 (s, H-11), 4.84 (s, 2H, H-12), 4.99 (s, 2H, H-9), 7.38 (d, 1H, H-3, J = 8.5 Hz), 7.71 (d, 1H, H-4, J = 8.5 Hz), 7.80 (s, 1H, H-5), 8.06 (s, 1H, H-8);

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 24.81 (t, C-9), 29.99 (t, C-10), 30.11 (t, C-11), 30.83 (t, C-12), 126.57 (d, C-8), 129.21 (d, C-3), 129.68 (d, C-4), 131.45 (d, C-5), 131.55 (s, C-8a), 132.25 (s, C-1), 133.77 (s, C-4a), 134.90 (s, C-6), 135.35 (s, C-7), 135.85 (s, C-2);

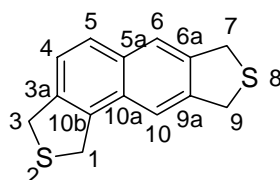
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3442 cm^{-1} (w), 3027 (w), 2971 (w), 2958 (w), 2954 (w), 2952 (m), 2924 (m), 2854 (w), 1927 (w), 1627 (m), 1467 (m), 1440 (s), 1384 (w), 1237 (m), 1206 (s), 1178 (m), 1151 (w), 1143 (m), 1108 (w), 906 (s), 894 (s), 824 (m), 820 (m), 769 (m), 672 (m), 636 (s), 606 (m), 574 (m), 562 (m), 526 (m), 508 (s);

UV/Vis (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 204 (4.2), 230 (4.3), 242 (4.5), 250 (4.7), 260 (4.8), 288 (4.0), 300 (3.9), 320 (3.7), 336 (3.4);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 500 (15) [M^+], 419 (100), 375 (13), 340 (20), 261 (58), 215 (9), 180 (73), 165 (30), 152 (24), 89 (21);

HRMS ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_4$, 499.86): ber. 495.7672
gef. 495.7672 \pm 2 ppm;

5.2.13 1,3,7,9-Tetrahydro-2,8-dithiadicyclopenta[*a,g*]naphthalin (73)



73

Es wird 320 mg (0.64 mmol) des Tetrabromids **69** unter N_2 in 5 mL THF gelöst. In die refluxierende Lösung wird innerhalb 6 h eine Lösung aus 370 mg (1.5 mmol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 12 mL THF/Ethanol (1 : 5) getropft. Das Gemisch wird noch weitere 3 h refluxiert und dann über Nacht gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gemisch konzentriert und auf Kieselgel absorbiert. Die weitere Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan mit steigenden Anteilen Ethylacetat). Es wird 61 mg (64 %) des Sulfids **73** als gelber Feststoff **73** isoliert.

R_F (Hexan/ CH_2Cl_2 (3:2)) = 0.31;

Schmp.: 165 °C;

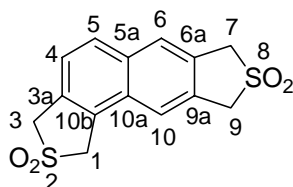
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.30 (s, 2H, H-7), 4.31 (s, 2H, H-1), 4.37 (br.s, 2H, H-9), 4.39 (s, 2H, H-3), 7.23 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H-4), 7.52 (s, 1H, H-10), 7.58 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H-5), 7.65 (s, 1H, H-6);

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 37.2 (t, C-7), 37.48, 37.50 (2 x t, C-1,-9), 39.4 (t, C-3), 119.3 (d, C-10), 122.7 (d, C-4), 123.2 (d, C-6), 127.4 (d, C-5), 129.2 (s, C-10a), 131.5 (s, C-5a), 135.2 (s, C-10b), 137.6 (C-3a), 139.0 (s, C-6a), 140.2 (s, C-9a);

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3442 cm⁻¹ (s), 2960 (m), 2920 (s), 2901 (s), 2890 (s), 2869 (m), 2854 (m), 2827 (m), 1630 (m), 1619 (m), 1604 (m), 1494 (m), 1425 (m), 1384 (s), 1324 (m), 1263 (m), 1218 (m), 1198 (m), 1165 (m), 1116 (m), 1108 (m), 1101 (m), 1027 (m), 1021 (m), 903 (s), 885 (m), 848 (s), 801 (s);

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 204 nm (4.7), 208 (4.7), 230 (4.8), 282 (3.5), 314 (3.5), 210 (4.7), 250 (4.1), 262 (3.9), 298 (3.7), 328 (3.5);

5.3.16 1,3,7,9-Tetrahydro-2,8-dithiadicyclopenta[*a,g*]naphthalin 2,2,8,8-tetraoxid (71)



71

172 mg (0.43 mmol) des Sulfids **73** wird zu 5 mL 30 %iger H₂O₂-Lösung gegeben und die Lösung mit einer katalytischen Menge Essigsäure versetzt. Das Gemisch wird 6 h refluxiert. Nach Abkühlen wird filtriert und mit H₂O und Methanol gewaschen. Anschließend wird im Hochvakuum getrocknet. Es werden 50 mg (38%) eines gelben Feststoffes isoliert.

Schmp.: 224 °C (Zersetzung);

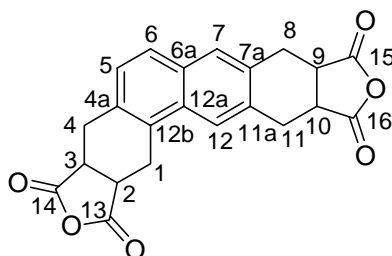
¹H NMR (400 MHz, CF₃CO₂D): δ = 4.82 , 4.83 , 4.86 (3 x s, je 2H, 3-,7-,9-H), 5.02 (s, 2H, 1-H), 7.54 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, 4-H), 7.86 (s, 1H, CH), 8.00 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, 5-H), 8.02 (s, 1H, CH);

¹³C NMR (100 MHz, CF₃CO₂D): δ = 58.0, 58.5, 58.6 (3 x t, C-3,-7,-9), 60.2 (t, C-1), 118.7 (s), 119.9 (s), 123.9 (s), 125.8 (d), 128.9 (d), 129.0 (d), 131.8 (d), 131.5 (s), 132.5 (s), 135.8 (s);

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3334 cm⁻¹(w), 3027 (w), 3022 (w), 2998 (w), 2975 (w), 2927 (w), 2853 (w), 1387 (w), 1311 (s), 1303 (s), 1264 (m), 1235 (m), 1222 (m), 1176 (m), 1140 (s), 1127 (s), 1117 (s), 1099 (m), 1055 (w), 1048 (w), 1039 (w), 925 (w), 864 (w), 813 (w), 797 (w), 580 (w), 564 (w), 522 (w), 501 (w), 472 (w), 456 (w), 411 (w);

MS (CI, 70 eV): m/z (%) = 308 [M⁺] (15), 244 (39), 180 (71), 152 (10), 94 (20), 78 (60), 64 (100), 48 (52);

5.2.15 1,2,3,4,8,9,10,11-Octahydrobenzo[*a*]anthracen-2,3,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**72**)



72

300 mg (0.6 mmol) des Tetrabromids **69** und 130 mg (1.32 mmol) Maleinsäureanhydrid werden in 6 mL Dioxan gelöst. Unter Stickstoff wird eine Spatelspitze aktiviertes Zink in das Reaktionsgemisch gegeben und dieses in einem Ultraschallbad 12 h sonifiziert. Nach Beendigung der Reaktion wird das überschüssige Metall sowie Zinkbromid abfiltriert und mit Ethylacetat gewaschen. Nach Konzentration des Gemischs wird das überschüssige Maleinsäureanhydrid durch Sublimation entfernt. Es werden 250 mg (100 %) des Diaddukts **72** roh isoliert. Aufgrund der schlechten Löslichkeitseigenschaften ist eine Reinigung durch Säulenchromatographie erschwert. Die spektroskopischen Eigenschaften belegen die Struktur des Produkts.

Schmp.: > 400 °C;

R_F (Hexan:Ethylacetat(1:1)) = 0.32;

¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 2.97-3.74 (m, 8H, 1-,4-,8-,11-H), 3.75-3.89 (m, 4H, 3a-,8a-,11a-,14a-H), 7.20 (d, 1H, J = 8.3 Hz, 5-H), 7.21 (s, 1H, 7-H), 7.60-7.64 (m, 1H, 6-H), 7.90 (s, 1H, 13-H);

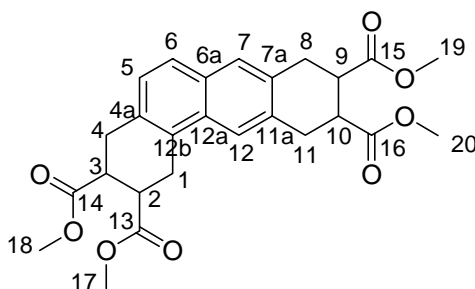
¹³C NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 24.6, 30.0, 30.6, 30.9 (4 x t, C-1,-4,-8,-11), 41.6, 41.7, 41.7, 41.9 (4 x d, C-2,-3,-9,-11), 122.1 (d, C-12), 127.2 (d, C-6), 127.5 (d, C-7), 127.8 (d, C-

5), 131.5 (s, C-6a), 131.9 (s, C-12b), 133.4 (s, C-11a), 133.9 (s, C-4a), 134.0 (s, C-7a), 135.0 (s, C-12a), 175.2, 175.4 (2 x s, C-13,-14,-15,-16);

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3450 cm^{-1} (w), 2961 (w), 2925 (w), 2855 (w), 1846 (m), 1775 (s), 1736 (m), 1725 (m), 1718 (m), 1711 (m), 1702(m), 1385 (m), 1217 (m), 1198 (m), 1068 (m), 1047 (m), 965 (m), 955 (m), 935 (m);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 376 (100) [M^+], 348 (15), 229 (27);

5.3.16 1,2,3,4,8,9,10,11-Octahydrobenzo[*a*]anthracen-2,3,9,10-tetracarbonsäuretetramethylester (**86**)



86

1 g (0.9 mmol) 3a,4,8,8a,11a,12,14,14a-Octahydrotetraphen[10,9,3,2-*c*]difuran-1,3,9,11-tetraon (**72**) wird in 20 mL Methanol gelöst und die Lösung mit zwei Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 24 h refluxiert. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird zweimal mit H_2O gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und konzentriert. Das Rohprodukt wird auf anschließend durch Säulenchromatographie an Kieselgel und steigenden Anteilen Ethylacetat gereinigt. Es wird 340 mg (81 %) des farblosen Feststoffes **86** als Diastereomerenmischung isoliert.

Schmp.: > 400 °C;

R_F (Hexan/EtOAc(1:1)) = 0.46;

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.18-3.25, 3.29- 3.36, 3.38-3.47 (3 x m, 1H : 3H : 4H, H-1,-4,-8,-11), 3.49-3.58 (m, 3H), 3.60-3.62 (2 x m, 3H : 1H, H-2,-3,-9,-10), 3.66, 3.69, 3.69, 3.70 (4 x s, je 3H, 17-,18-,19-,20-H), 7.11 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H-6), 7.50 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H-5), 7.54 (s, 1H, H-7), 7.76 (s, 1H, H-12);

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 26.1, 29.6, 30.4, 30.7 (4 x t, C-1,-4,-8,-11), 40.2, 40.5, 40.9, 40.9 (4 x d, C-2,-3,-9,-10), 51.9, 52.0, 52.0, 52.1 (4 x q, C-17,-18,-19,-20), 122.5 (d, C-12), 125.8 (d, C-5), 127.2 (d, C-6), 127.8 (d, C-7), 127.9 (s, C-6a), 130.5 (s, C-12b), 130.9 (s,

C-11a), 131.0 (s, C-4a), 131.7 (s, C-7a), 132.7 (s, C-12a), 173.2, 173.3, 173.3, 173.6 (4 x d, C-17,-18,-19,-20);

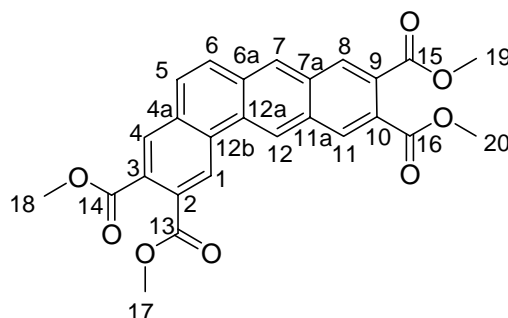
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3448 cm^{-1} (w), 2846 (w), 2904 (w), 2921 (w), 2954 (w), 3000 (w), 1740 (s), 1702 (w), 1631 (w), 1625 (w), 1619 (w), 1606 (w), 1437 (m), 1383 (w), 1376 (w), 1358 (w), 1285 (w), 1264 (m), 1236 (m), 1206 (s), 1175 (m), 1141 (w), 1044 (w), 1021 (w), 1006 (w).

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 238 nm (0.41), 282 (0.03), 292 (0.03), 200 (0.06), 216 (0.11), 226 (0.22), 314 (0.01), 328 (0.01);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 468 (38) [M^+], 437 (21), 408 (54), 348 (15), 289 (11), 229 (50);

HRMS ($\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_8$, 468.5): ber. 468.1784
gef. 468.1782 \pm 0.7 ppm;

5.2.17 Benzo[a]anthracen-2,3,9,10-tetracarbonsäuretetramethylester (**87**)



87

60 mg (0.128 mmol) **86** wird in 20 mL Toluol gelöst und die Lösung mit 117 mg (0.5 mmol) DDQ versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 6 h refluxiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst und auf Al_2O_6 absorbiert. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Al_2O_6 mit Hexan/Ethylacetat. Es wird 45 mg (76 %) des gelben Feststoffs **87** isoliert.

Schmp.: < 300 °C (Zersetzung);

R_F (Hexan/Ethylacetat (1:1)) = 0.32;

¹H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.93, 3.93, 3.94, 3.94 (4 x s, je 3H, 17-,18-,19-,20-H), 7.62 (d, 1H, J = 9.04 Hz, 5-H), 7.82 (d, 1H, J = 9.06 Hz, 6-H), 8.12 (s, 1H, 12-H), 8.36 (s, 2H, 7-,8-H), 8.49 (s, 1H, 11-H), 9.05 (s, 1H, 4-H), 9.14 (s, 1H, 1-H);

¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 52.8, 52.9, 53.0 (3 x q, C-17,-18,-19,-20), 123.8 (d, C-6), 124.8 (d, C-11), 127.5 (d, C-12), 128.5 (d, C-1), 129.0 (s, C-12b), 129.6 (s, C-3,-9), 129.7 (s, C-11a), 129.8 (d, C-8,-4), 130.4 (d, C-7), 130.7 (s, C-6a), 131.2 (d, C-5), 131.3 (s, C-10),

131.8 (s, C-4a,-7a), 132.4 (s, C-12a), 133.4 (s, C-2), 167.8 (s), 167.9 (s), 167.9 (s), 168.0 (s);(C-13,-14,-15,-16);

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3423 cm^{-1} (w), 3008 (w), 2951 (m), 2842 (w), 1725 (s), 1693 (w), 1687 (w), 1472 (w), 1435 (m), 1298 (s), 1278 (m), 1266 (m), 1253 (m), 1230 (m), 1205 (m), 1131 (m), 1127 (m), 1058 (m), 900 (w), 784 (w), 770 (w);

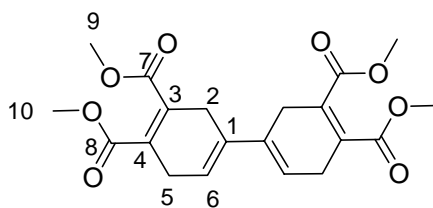
UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 210 nm (5.2), 212 (5.2), 228 (4.9), 240 (4.9), 252 (4.8), 290 (5.0), 300 (5.1), 314 (4.6), 324 (4.3), 340 (4.0);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 460 (100) [M^+], 426 (64), 404 (7), 383 (16), 343 (8), 312 (8), 255 (10), 226 (16), 199 (21), 184 (16), 167 (9), 149 (21), 111 (10), 97 (15), 69 (19), 57 (26), 43 (17);

HRMS ($\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_8$, 460.2): ber. 460.1158
gef. 460.1145 ± 2 ppm;

Elementaranalyse ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_8$, 460.43): ber.: C 67.82 H 4.38
gef.: C 65.61 H 4.29;

5.2.19 Bicyclohexyl-3,6,3',6'-tetraen-3,4,3',4'-tetracarbonsäuretetramethylester (**59**)



59

146 mg (1.38 mmol) [4]Dendralen (**10**) wird mit 0.6 g (4.15 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**43**) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird in CHCl_3 aufgenommen und die Lösung 6 h refluxiert. Anschließend wird das Reaktionsgemisch konzentriert und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat gereinigt. Es wird 100 mg (19 %) des farblosen Feststoffs **59** isoliert.

Schmp.: >120 °C (Zersetzung);

R_F (Hexan/Ethylacetat (1:1)) = 0.56;

¹H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.17 (br. s, 4H, 2-,5-H), 3.79 (s, 3H), 3.81 (2 x s, je 3H, 9-, 10-H), 5.78 (s, 1H, 6-H);

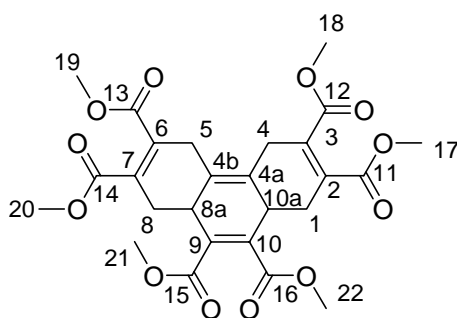
¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 27.9 (t, C-5), 28.7 (t, C-2), 52.3, 52.4 (2 x q, C-9,-10), 118.3 (d, C-6), 130.5 (s, C-5), 131.4 (s, C-4), 132.8 (d, C-3), 168.1 (s, C-7), 168.4 (s, C-8);

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2999 cm⁻¹(w), 2955 (w), 2924 (w), 2895 (w), 2883 (w), 2853 (w), 2817 (w), 1735 (s), 1720 (s), 1708 (s), 1687 (m), 1671 (m), 1435 (s), 1385 (m), 1304 (s), 1292 (s), 1263 (s), 1191 (m), 1164 (w), 1148 (w), 1129 (w), 1065 (s), 1016 (w), 951 (w), 758 (w), 745 (w);

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 212 nm (4.4), 224 (4.3), 232 (4.1), 242 (3.8), 256 (3.6), 272 (3.5), 290 (3.3), 310 (2.8);

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 390 (14) [M⁺], 359 (39), 358 (53), 311 (31), 299 (28), 297 (15), 268 (19), 267 (12), 240 (41), 239 (26), 163 (100), 152 (22), 59 (17);

5.2.19 1,4,5,8,8a,10a-Hexahydrophenanthren-2,3,6,7,9,10-hexacarbonsäure-hexametylester (**60**)



60

Eine Lösung von 133 mg (1.3 mmol) [4]Dendralen (**10**) wird mit 7 mL (56 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**43**) versetzt und in einem abgeschlossenen Reaktionsgefäß zwei Monate bei Raumtemp. aufbewahrt. Das Reaktionsgemisch wird in Diethylether aufgenommen und auf SiO₂ absorbiert. Anschließend erfolgt Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan mit steigenden Anteilen Ethylacetat). Es wird 100 mg (15 %) eines farblosen Feststoffs **60** isoliert.

Schmp.: >112 °C (Zersetzung);

R_F (Hexan/Ethylacetat (1:1)) = 0.31;

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.06 (s, 4H, 1-,8-H), 2.87 (m, 2H, 8a-,10a-H), 2.96 (m, 2H, 4-,5-H), 3.74, 3.76 (2 x s, 18H, 17-,18-,19-,20-,21-,22-H);

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 27.1 (t, C-1,-8), 28.6 (t, C-4,-5), 36.6 (d, C-8a,-10a), 52.4, 52.4 (q, C-17,-18,-19,-20), 52.5 (q, C-21,-22), 131.4 (s, C-4a,-4b), 133.6 (s, C-3,-6), 134.9 (s, C-9,-10), 135.7 (s, C-2,-7), 167.3, 167.3, 167.8 (3 x s, C-11,-12,-13,-14,-15,-16);

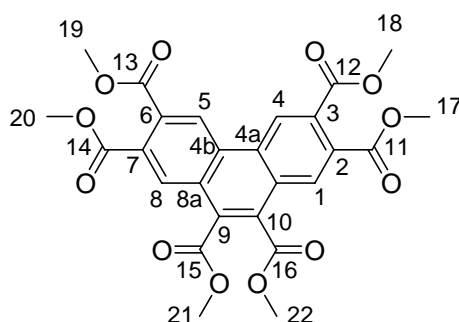
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435 cm⁻¹(w), 3095 (w), 3002 (w), 2985 (w), 2955 (m), 2925 (w), 2906 (w), 2876 (w), 2852 (w), 1730 (vs), 1720 (vs), 1716 (vs), 1677 (w), 1672 (w), 1655 (w), 1644 (w),

1438 (m), 1422 (m), 1367 (m), 1314 (s), 1294 (s), 1280 (s), 1264 (s), 1239 (s), 1196 (m), 1148 (m), 1134 (s), 1093 (w), 1071 (m), 1041 (w), 1005 (w), 773 (w), 755 (w), 599 (w);

UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 nm (4.7), 242 (4.3), 260 (4.1), 274 (4.0), 296 (3.8), 326 (3.6), 356 (3.2), 416 (3.0), 482 (2.9);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 532 (6) [M^+], 500 (28), 441 (10), 355 (20), 280 (21), 246 (18), 216 (100), 215 (67), 187 (32), 163 (85), 157 (18), 128 (49), 115 (16), 59 (18);

5.2.20 Phenanthren-2,3,6,7,9,10-hexacarbonsäurehexamethylester (**61**)



61

100 mg (0.19 mmol) 1,4,5,8,8a,10a-Hexahydrophenanthren-2,3,6,7,9,10-hexacarbonsäurehexamethylester (**60**) und 170 mg (0.75 mmol) DDQ wird in 20 mL Toluol gelöst und die Mischung 24 h refluxiert. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen, über Aluminiumoxid filtriert und erneut konzentriert. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Hexan und steigenden Anteilen Ethylacetat chromatographiert. Es wird 90 mg (90 %) Phenanthren-2,3,6,7,9,10-hexacarbonsäurehexamethylester (**61**) als gelber Feststoff isoliert.

Schmp.: > 360 °C;

R_F (Hexan/EtOAc (1:1)) = 0.29;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.92 (s, 3H), 3.97 (2 x s, 3H : 9H, 17-,18-,19-,20-H), 4.01 (s, 6H, 21-,22-H), 8.50 (s, 2H, 1-,8-H), 9.05 (s, 2H, 4-,5-H);

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 53.1, 53.1 (2 x q, C-17,-18,-19,-20), 53.4 (q, C-21,-22), 125.1 (d, C-4,-5), 128.6 (d, C-1,-8), 129.0 (s, C-2,-7), 131.5, 131.5, 131.7, 131.7 (4 x s, C-3,-4a,-4b,-6,-8a,-9,-10,-10a), 166.8 (s, C-15,-16), 167.3, 167.3 (2 x s, C-11,-12,-13,-14);

IR (Diamant-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3444 cm⁻¹(w), 3005 (w), 2957 (m), 2923 (m), 2854 (w), 1721 (s), 1431 (s), 1259 (s), 1191 (s), 1162 (m), 1130 (s), 1083 (m), 1051 (s), 965 (m), 901 (m), 822 (m), 787 (m), 621 (m), 568 (m);

UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 194 nm (4.4), 197 (4.4), 270 (4.7), 349 (3.0), 368 (2.7);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 526 (69) [M^+], 495 (100), 232 (12);

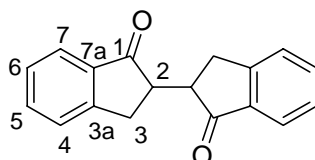
HRMS ($C_{26}H_{22}O_{12}$, 526.45): ber. 526.1111

gef. 526.1114 \pm 2 ppm;

Elementaranalyse ($C_{26}H_{22}O_{12}$, 526.45): ber.: C 59.32 H 4.21

gef.: C 56.22 H 4.80;

5.2.21 2,3,2',3'-Tetrahydro-[2,2']biindenyl-1,1'-dion (109)



109

Zu einer Suspension aus 2.1 g (83.3 mmol) NaH in 150 mL THF wird 10 g (75.7 mmol) 1-Indanon (**108**) in 250 mL THF getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt, dann auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, mit 11.2 g (83.3 mmol) CuCl_2 versetzt und weitere 0.5 h bei $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend lässt man langsam aus Raumtemp. erwärmen und rührt weitere 0.5 h. Dann werden 40 mL H_2O zugegeben. Das THF wird entfernt und der Reaktionsrückstand in Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet, über SiO_2 filtriert, konzentriert und aus Methanol umkristallisiert. Es resultieren 911 mg (9 %) eines gelbgrünen Feststoffs.^[45]

Schmp.: $140\text{ }^{\circ}\text{C}$;

R_F (Pentan/Diethylether (1:1)) = 0.34;

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.47-2.98 (m, 2H, 2-H), 3.18-3.58 (m, 4H, 3-H), 7.38-7.81 (m, 8H, 4-,5-,6-,7-H);

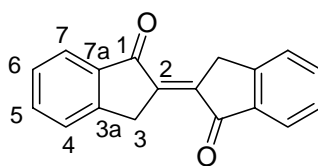
$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 28.2, 30.8 (2 x t, C-3), 47.0, 48.2 (2 x d, C-2), 123.9, 123.9 (2 x d, C-7), 126.4, 126.6 (2 x d, C-5), 127.5, 127.6 (2 x d, C-8), 134.5, 135.0 (2 x d, C-6), 136.8, 136.8 (2 x d, C-7a), 153.3, 153.8 (2 x d, C-3a), 206.2, 207.3 (2 x s, C-1);

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3423 cm^{-1} (w), 3388 (w), 3067 (w), 3051 (w), 3030 (w), 2954 (w), 2943 (w), 2914 (w), 2888 (w), 2871 (w), 2848 (w), 1705 (s), 1699 (s), 1608 (m), 1586 (w), 1465 (w), 1332 (w), 1295 (w), 1276 (w), 1205 (w), 1147 (w), 1007 (w), 754 (m);

UV/Vis (CH_3OH): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 212 (0.65);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 262 (100) [M^+];

5.2.22 3*H*,3'*H*-[2,2']Biindenyliden-1,1'-dion (**90**)

**90**

Zu einer Suspension aus 640 g (16 mmol) NaH in 50 mL THF wird eine Lösung aus 1.67 g (6.4 mmol) 2,3,2',3'-Tetrahydro-[2,2']biindenyl-1,1'-dion (**109**) in 50 mL THF getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt. Anschließend wird 5.78 g (16 mmol) Cu(OTf)₂ in einer Portion zugegeben. Nach 2 h rühren wird 20 mL H₂O zugeben. Das THF wird entfernt und der Reaktionsrückstand in CHCl₃ aufgenommen. Nach Extraktion der organischen Phase mit H₂O, trocknen über MgSO₄ und Konzentration wird der Reaktionsrückstand aus Methanol umkristallisiert. Es fällt 1.38 g (83 %) des Diketons **90** als gelbgrüner Feststoff an.^[45]

Schmp.: >225 °C(Zersetzung);

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.26 (s, 2H, 3-H), 7.31-7.40 (m, 1H, 6-H), 7.51 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, 4-H), 7.56-7.60 (dd, *J*₁ = 1.1, *J*₂ = 7.7 Hz, 1H, 6-H), 7.80 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, H-4);

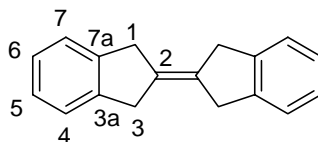
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 32.3 (t, C-3), 124.1 (d, C-7), 126.6 (d, C-4), 127.6 (d, C-5), 135.4 (d, C-6), 138.2 (s, C-3a), 138.2 (s, C-7a), 151.0 (s, C-2), 196.9 (s, C-1);

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3419 cm⁻¹(w), 3071 (w), 2952 (w), 2925 (w), 2877 (w), 2869 (w), 2857 (w), 1711 (s), 1686 (m), 1682 (m), 1605 (m), 1465 (w), 1276 (m), 749 (w);

UV/Vis (CH₃OH): λ_{max} (lg ε) = 194 nm (4.5), 202 (4.6), 248 (4.1), 294 (3.8), 316 (3.6), 336 (3.3), 360 (3.0);

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 260 (100) [M⁺], 231 (78), 215 (21), 202 (59), 132 (27), 101 (26);

5.2.23 1,3,1',3'-Tetrahydro-[2,2']biindenyliden (**141**)

**141**

In eine Lösung aus 0.55 g (2 mmol) HgCl₂ in 20 mL THF werden 1.8 g (8 mmol) Mg-Späne gegeben. Das Gemisch wird unter Inertgasbedingungen bei Raumtemp. 30 min gerührt. Die überstehende Lösung wird mit einer Pasteurpipette entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird dreimal mit jeweils 10 mL THF gewaschen. Das entstandene Amalgam wird mit 50 mL

abs. THF bedeckt, auf -10 °C abgekühlt, und 4.4 mL (40 mmol) TiCl_4 getropft. Dabei entsteht ein gelbgrünes Gemisch. Eine Lösung von 1.32 g (10 mmol) 2-Indanon (**95**) in 25 mL THF wird zum vorher hergestellten Gemisch zugegeben, weitere 2 h bei 0 °C gerührt und anschließend 24 h refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird 5 mL einer gesättigten K_2CO_3 -Lösung gegeben und 30 min stark gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Diethylether verdünnt, über Celite filtriert, konzentriert und anschließend durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan und Toluol (99 : 1)) gereinigt. Es resultieren 128 mg (11%) eines farblosen Feststoffs **141**.^[56]

Schmp.: 167 °C;

R_F (Pentan) = 0.12;

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.73 (s, 4H, 1-,3-H), 7.26-7.28 (m, 2H, 5-,6-H), 7.35-7.37 (m, 2H, 4-,7-H);

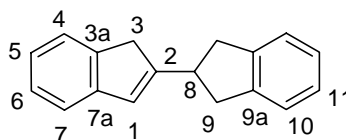
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 37.8 (t, C-1,-3), 124.7 (d, C-5,-6), 126.3 (d, C-4,-7), 130.7 (s, C-2), 142.4 (s, C-3a,-7a);

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3449 cm^{-1} (w), 3074 (w), 3064 (w), 3038 (w), 3018 (w), 2869 (m), 2813 (w), 1484 (m), 1457 (m), 1412 (w), 1316 (m), 1206 (m), 1150 (w), 1024 (w), 941 (w), 746 (s), 737 (s), 695 (w), 415 (w);

UV/Vis (CH_3OH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 196 nm (5.0), 208 (4.4), 216 (4.4), 224 (4.0), 234 (3.8), 268 (3.3), 276 (3.4), 324 (3.0), 340 (3.0);

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 232 (100) [M^+], 217 (29), 215 (25), 202 (13), 117 (26), 116 (89), 115 (25), 104 (20);

5.2.24 2-(2,3-Dihydro-1H-inden-3-yl)-1H-inden (**145**)



145

Eine Lösung von 136 mg (0.59 mmol) 1,3,1',3'-Tetrahydro-[2,2']biindenyliden (**141**) in 10 mL THF wird bei 0 °C mit 1.63 mL (2.6 mmol) *n*-BuLi versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend hydrolysiert. Das THF wird entfernt und der Reaktionsrückstand in Diethylether aufgenommen, mit MgSO_4 getrocknet, über SiO_2 filtriert und konzentriert. Es wird 135 mg (99 %) eines farblosen Feststoffes isoliert.

Schmp.: 149 °C;

R_F (Pentan) = 0.12;

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.97 (dd, J_1 = 8.0, J_2 = 8.6 Hz, 2H, 9-H), 3.34 (s, 2H, 3-H), 3.52 (dd, J_1 = 8.1, J_2 = 8.2 Hz, 2H, 9-H), 6.58 (s, 1H, 1-H), 7.08-7.12 (dd, J_1 = 1.3, J_2 = 7.4 Hz, 1H, 4-H), 7.14-7.17 (m, 2H, 11-H), 7.19-7.24 (m, 3H, 5-,10-H), 7.26-7.28 (d, J = 7.4 Hz, 1H, 6-H), 7.36 (d, J = 7.4 Hz, 1H, 7-H);

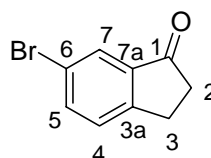
$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 39.3 (t, C-9), 39.7 (t, C-3), 41.8 (d, C-8), 120.1 (d, C-6), 123.5 (d, C-7), 123.8 (d, C-4), 124.3 (d, C-10), 125.6 (d, C-1), 126.3 (d, C-5), 126.4 (d, C-11), 142.9 (s, C-9a), 142.9 (s, C-3a), 145.2 (s, C-7a), 153.0 (s, C-2);

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3429 cm^{-1} (s), 3067 (m), 3040 (m), 3021 (m), 2927 (m), 2851 (m), 1711 (m), 1702 (m), 1678 (m), 1483 (m), 1475 (m), 1460 (s), 1261 (m), 1111 (m), 1097 (m), 1077 (m), 1054 (m), 1024 (m), 742 (s);

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 196 nm (4.8), 206 (4.4), 216 (4.3), 224 (3.9), 258 (3.9), 274 (3.7), 296 (3.1), 312 (3.0), 344 (2.9);

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 232 (100) [M^+], 217 (29), 215 (25), 202 (13), 117 (26), 116 (89), 115 (25), 104 (20);

5.2.25 6-Bromindan-1-on (147)



147

Ein Gemisch aus 11.24 g (84.3 mmol) AlCl_3 und 4.0 g (30.3 mmol) 1-Indanon (**108**) wird 0.5 h auf 110 °C erwärmt. Anschließend wird 2 mL (38.9 mmol) Brom zugetropft und weitere 45 min bei 110 °C gerührt. Dann lässt man das schwarze Gemisch auf Raumtemp. kühlen, gibt Eiswasser hinzu und extrahiert das Reaktionsgemisch mit Diethylether. Die organische Phase wird mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und gesättigter NaCl -Lösung gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO_4 und Konzentration wird das Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/ Et_2O , 9:1) gereinigt. Es werden 935 mg (15%) 6-Bromindan-1-on (**147**) und 400 mg (6 %) 4-Bromindan-1-on (**148**) als gelber Feststoff isoliert.^[57]

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.71 (t, J = 6 Hz, 2H, 2-H), 3.08 (t, J = 6.2 Hz, 2H, 3-H), 7.36 (d, J = 8.1 Hz, 1H, 4-H), 7.67 (dd, J_1 = 1.9, J_2 = 8.1 Hz, 1H, 5-H), 7.87 (d, J = 1.9 Hz, 1H, 7-H);

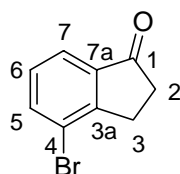
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 25.5 (t, C-3), 36.5 (t, C-2), 121.6 (s, C-6), 126.7 (d, C-4), 128.2 (d, C-7), 137.3 (d, C-5), 138.9 (s, C-3a), 153.5 (s, C-7a), 205.3 (s, C-1);

IR (Diamant-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3394 cm^{-1} (w), 3059 (w), 2952 (w), 2928 (w), 2847 (w), 1705 (s), 1589 (m), 1454 (m), 1425 (m), 1400 (m), 1321 (m), 1278 (m), 1254 (m), 1193 (w), 1163 (w), 1122 (m), 1032 (m), 989 (w), 973 (w), 885 (w), 830 (w), 800 (w), 780 (s), 684 (w), 597 (m), 548 (w);

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 192 nm (4.0), 214 (4.5), 246 (4.0), 250 (4.0), 290 (3.4), 298 (3.4);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 188 (49) [M^+], 146 (33), 145 (100), 117 (14), 115 (18), 104 (30);

5.2.26 4-Bromindan-1-on (148)



148

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.73 (t, J = 6.0 Hz, 2H, 2-H), 3.07 (t, J = 6.0 Hz, 2H, 3-H), 7.26 (t, J = 7.7 Hz, 1H, 6-H), 7.70 (d, J = 7.5 Hz, 1H, 7-H), 7.75 (d, J = 7.7 Hz, 1H, 5-H);

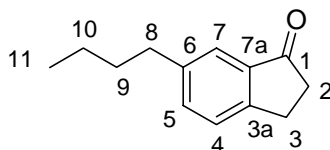
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 27.0 (t, C-3), 36.1 (t, C-2), 122.3 (s, C-4), 122.6 (d, C-7), 129.1 (d, C-6), 134.3 (d, C-5), 139.1 (s, C-7a), 154.7 (s, C-3a), 206.0 (s, C-1);

IR (Diamant-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3394 cm^{-1} (w), 3059 (w), 2952 (w), 2928 (w), 2847 (w), 1705 (s), 1589 (m), 1454 (m), 1425 (m), 1400 (m), 1321 (m), 1278 (m), 1254 (m), 1193 (w), 1163 (w), 1122 (m), 1032 (m), 989 (w), 973 (w), 885 (w), 830 (w), 800 (w), 780 (s), 684 (w), 597 (m), 548 (w);

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 192 nm (4.0), 214 (4.5), 246 (4.0), 250 (4.0), 290 (3.4), 298 (3.4);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 188 [M^+] (49), 146 (33), 145 (100), 117 (14), 115 (18), 104 (30);

5.2.27 6-*n*-Butylindan-1-on (**149**)

**149**

Methode A

Es werden 935 mg (4.43 mmol) 6-Bromindan-1-on (**147**), 512 mg (0.44 mmol) Pd(PPh₃)₄ und 2.91 mL (8.86 mmol) Tetra-*n*-butylzinn in 20 mL Toluol 72 h refluxiert. Nach Abkühlen der Lösung werden H₂O und CH₂Cl₂ zugegeben. Die organische Phase wird mit gesättigter KF-Lösung gewaschen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan und steigenden Anteilen Diethylether gereinigt. Es wird 280 mg (23%) des Ketons **149** als farblose Flüssigkeit isoliert.

Methode B

Es werden 1 g (4.74 mmol) 6-Bromindan-1-on (**147**), 542 mg (0.46 mmol) Pd(PPh₃)₄, 5 mL (9.9 mmol) 2 M K₂CO₃ und 528 mg (5.19 mmol) *n*-Butylboronsäure in 50 mL Toluol unter Inertgasbedingungen 24 h refluxiert. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemp. wird mit CH₂Cl₂ verdünnt und mit H₂O gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ und Konzentration erfolgt Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan und steigenden Anteilen an Diethylether. Es wird 504 mg (56%) des Ketons **149** als farblose Flüssigkeit isoliert.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, J = 7.4 Hz, 3H, H-11), 1.31(q, J = 7.4, 7.3 Hz, 2H, 10-H), 1.57 (q, J = 7.3 Hz, 9-H), 2.63 (t, J = 7.7 Hz, 4H, 3-,8-H), 3.06 (t, J = 5.6 Hz, 2H, 2-H), 7.36 (d, J = 7.8 Hz, 1H, 4-H), 7.40 (d, J = 7.8 Hz, 1H, 5-H), 7.56 (s, 1H, 7-H);

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 13.7 (q, C-11), 21.7 (t, C-10), 25.3 (t, C-2), 33.3 (t, C-9), 35.0 (t, C-8), 36.4 (t, C-3), 122.8 (d, C-7), 126.2 (d, C-4), 135.2 (d, C-5), 137.0 (s, C-6), 142.1 (s, C-7a), 152.6 (s, C-3a), 206.9 (s, C-1);

IR (Diamant-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3406 cm⁻¹ (w), 3018 (m), 2957 (m), 2927 (m), 2858 (m), 1705 (s), 1616 (m), 1580 (w), 1489 (m), 1444 (m), 1405 (w), 1328 (w), 1279 (m), 1245 (w), 1201 (w), 1154 (m), 1116 (w), 1035 (w), 978 (w), 910 (w), 834 (m), 729 (w), 703 (w), 646 (w), 603 (8w), 558 (m);

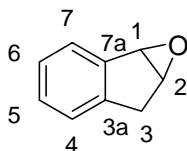
UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 210 nm (4.6), 244 (4.1), 250 (4.0), 294 (3.5), 302 (3.5);

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 188 (45) [M^+], 146 (30), 145 (100), 117 (13), 115 (16), 104 (17);

Elementaranalyse ($C_{13}H_{16}O$, 188.27): ber.: C 82.94 H 8.57

gef.: C 82.39 H 8.55;

5.2.28 1,2-Epoxyindan (**93**)



93

Zu einer frisch destillierten Lösung von 1.16 g (10 mmol) Inden (**92**) in 50 mL CH_2Cl_2 wird eine Lösung von 2 g (11.6 mmol) *m*-CPBA in 50 mL CH_2Cl_2 bei 0 °C getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und anschließend mit gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wird mit CH_2Cl_2 (2x50 mL) gewaschen. Die gesamte organische Phase wird mit H_2O und gesättigter $NaCl$ -Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel und Hexan/Ethylacetat (99:5) wird 2.4 g (60%) des Epoxyindans **93** als farbloses Öl isoliert.^[37]

R_F (Hexan/EtOAc (99:5)) = 0.20;

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.98 (dd, J_1 = 3 Hz, J_2 = 18 Hz, 1H, 3-H), 3.24 (d, J = 18 Hz, 1H, 3-H), 4.15 (t, J = 3 Hz, 1H, 2-H), 4.31 (br d, J = 3 Hz, 1H, 1-H). 7.25-7.36 (m, 3H, 4-, 5-, 6-H), 7.56 (d, J = 7.3 Hz, 1H, 7-H);

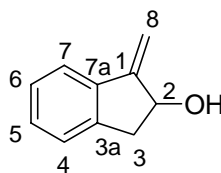
^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 34.2 (t, C-3), 57.2 (d, C-2), 58.6 (d, C-1), 124.8, 125.7, 125.8, 128.1 (4 x d, C-4,-5,-6,-7), 140.6, 143.3 (2 x s, C-3a,-7a);

IR (Diamant-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3491 cm^{-1} (w), 3585 (w), 3093 (w), 3072 (m), 3045 (m), 3029 (m), 2933 (w), 2912 (w), 2821 (w), 1752 (m), 1726 (m), 1475 (m), 1465 (m), 1419 (m), 1372 (m), 1311 (w), 1294 (m), 1285 (m), 1259 (m), 1232 (m), 1227 (m), 1203 (m), 1175 (m), 1000 (w), 983 (m), 903 (m), 829 (s), 775 (m), 758 (s), 723 (s), 679 (m);

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 198 nm (4.4), 212 (3.9), 224 (3.7), 230 (3.59), 268 (2.9);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 132 (59) [M^+], 104 (100), 78 (32), 51 (20);

5.2.29 1-Methylenindan-2-ol (**94**)

**94**

13.9 g (68.1 mmol) Trimethylsulfoniumiodid in 200 mL THF wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 42.5 mL (68.0 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gebracht und erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wird 3 g (22.7 mmol) 1,2-Epoxyindan (**92**) in 20 mL THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam über Nacht auf Raumtemp. erwärmt. Nach Zugabe von H_2O wird das THF entfernt. Der Reaktionsrückstand wird in Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird mit H_2O gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan mit steigenden Anteilen Diethylether) gereinigt. Es wird 1.55 g (47 %) **94** als farbloses Feststoff isoliert.^[38]

R_F (Pentan/Diethylether (7:3)) = 0.26;

Schmp.: $61\text{ }^{\circ}\text{C}$;

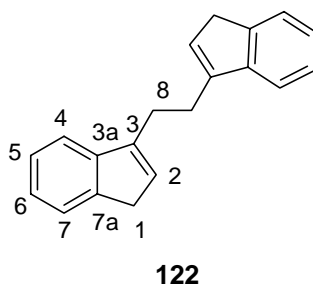
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.92 (s, 1H, OH), 2.90 (dd, 1H, $J_1 = 4.1$, $J_2 = 16.6$ Hz, 3-H), 3.34 (dd, 1H, $J_1 = 7.4$ Hz, $J_2 = 16.6$ Hz, 3-H), 4.98 (d, 1H, $J = 4.5$ Hz, 2-H), 5.37 (d, 1H, $J = 1.8$ Hz, 8-H), 5.65 (d, 1H, $J = 2.1$ Hz, 8-H), 7.25-7.32 (m, 3H, 4-,5-,6-H), 7.53 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H, 7-H);

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 40.6 (t, C-3), 74.4 (d, C-2), 105.6 (t, C-8), 121.2 (d, C-7), 125.5, 127.0, 129.1 (3 x d, C-4,-5,-6), 138.5 (s, C-7a), 142.5 (s, C-3a), 153.3 (s, C-1);

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3279 cm^{-1} (s), 3356 (s), 3068 (m), 3039 (m), 2945 (m), 2924 (m), 2906 (m), 2871 (m), 2867 (m), 2859 (m), 1637 (w), 1473 (m), 1461 (m), 1451 (w), 1442 (w), 1424 (m), 1321 (s), 1278 (w), 1205 (m), 1175 (w), 1118 (m), 1092 (w), 1046 (s), 1019 (m), 893 (s), 842 (w), 780 (s), 736 (s), 695 (m), 626 (m), 622 (m);

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 210 nm (4.3), 252 (4.1), 290 (3.5), 302 (3.4);

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 146 (100) [M^+], 147 (49), 131 (28), 129 (13), 128 (30), 127 (19), 117 (65), 116 (48), 115 (83), 91 (13);

5.2.30 1,2-Bis(3-indenyl)ethan (122)

Zu 10 g (40.1 mmol) Titanocendichlorid wird 44 mL (88.2 mmol) $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (2M Lösung in Toluol) getropft. Nach 3 d Rühren bei Raumtemp. wird dem Reaktionsgemisch weitere 16 mL (32 mmol) $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ zugefügt und die Mischung 12 h gerührt. Die so hergestellte Lösung wird in eine zweite Lösung von 1.88 g (7.2 mmol) 2,3,2',3'-Tetrahydro-[2,2']biindenyl-1,1'-dion (**109**) in 50 mL abs. THF bei -78°C getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht auf Raumtemp. erwärmt. Bei 0°C wird so lange H_2O zugetropft bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Das Reaktionsgemisch wird über SiO_2 filtriert, mit Diethylether gewaschen, konzentriert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan gereinigt. Durch anschließende Umkristallisation aus Diethylether resultieren 502 mg (27 %) eines farblosen Feststoffs.

Schmp.: 190°C ;

R_F (Pentan) = 0.20;

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.05 (s, 2H, 8-H), 3.44 (br.s, 2H, 1-H), 6.38 (br.s, 1H, 2-H), 7.19-7.23 (dd, $J_1 = 1.1$, $J_2 = 7.4$ Hz, 1H, 5-H), 7.29-7.33 (dd, $J_1 = 1.1$ Hz, $J_2 = 7.4$ Hz, 1H, 6-H), 7.40-7.42 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, 4-H), 7.46-7.49 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, 7-H);

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 26.4 (t, C-1), 37.8 (t, C-4), 118.9 (d, C-6), 123.8 (d, C-9), 124.6 (d, C-8), 126.1 (d, C-7), 128.0 (d, C-2), 144.2 (s, 3a), 144.5 (s, 7a), 145.4 (s, C-3);

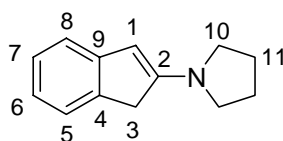
IR (Diamant-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3066 cm^{-1} (w), 3038 (w), 3017 (w), 2896 (w), 2840 (w), 2772 (w), 1631 (w), 1604 (w), 1575 (w), 1459 (m), 1438 (w), 1394 (m), 1368 (w), 1230 (w), 1209 (w), 1168 (w), 1119 (w), 1053 (w), 1014 (w), 965 (m), 919 (m), 884 (m), 865 (m), 799 (w), 764 (s), 732 (s), 713 (s), 683 (m), 650 (w), 552 (m), 536 (m);

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 206 nm (4.6), 252 (4.3), 282 (3.4), 292 (3.5), 304 (3.3);

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 258 (100) [M^+], 130 (81), 129 (57), 128 (100), 127 (17), 115 (12);

Elementaranalyse ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}$, 258.36): ber.: C 92.98 H 7.02

gef.: C 92.99 H 7.05;

5.2.31 1-Inden-2-ylpyrrolidin (119)**119**

5 g (37.8 mmol) 2-Indanon (**95**) und 6.25 mL (45.4 mmol) Pyrrolidin (**118**) werden mit 200 mL Toluol versetzt und die Mischung am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Wird kein Reaktionswasser mehr abgeschieden, wird der Reaktionsrückstand mit H₂O versetzt. Nach Waschen der wässrigen Phase mit Diethylether wird die vereinigte organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan mit steigenden Anteilen Diethylether) wird 5.2 g (74 %) eines farblosen Feststoffs isoliert, der bei längerem Stehen eine blaue Farbe einnimmt.^[49]

Schmp.: 88 °C;

R_F (Pentan/Diethylether (8:2)) = 0.21;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.87-1.90 (m, 2H, 11-H), 3.15-3.18 (m, 2H, 10-H), 3.30 (s, 2H, 3-H), 5.13 (s, 1H, 1-H), 6.71-6.75 (dd, *J*₁ = 1.1, *J*₂ = 7.4 Hz, 1H, 6-H), 6.91-6.93 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H, 5-H), 7.01-7.03 (dd, *J*₁ = 1.1, *J*₂ = 7.4 Hz, 1H, 7-H), 7.10-7.12 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H, 8-H);

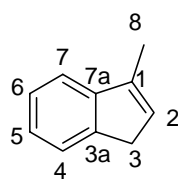
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 25.2 (t, C-11), 37.6 (t, C-3), 48.2 (t, C-10), 94.7 (d, C-1), 116.2 (d, C-7), 118.8 (d, C-8), 122.3 (d, C-6), 126.3 (d, C-5), 136.2 (s, C-4), 148.0 (s, C-9), 154.8 (s, C-2);

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3069 cm⁻¹ (w), 3043 (w), 3017 (w), 2956 (m), 2929 (m), 2906 (m), 2853 (m), 1906 (w), 1708 (w), 1508 (s), 1485 (w), 1454 (m), 1392 (m), 1345 (m), 1244 (w), 1200 (m), 1179 (m), 1151 (m), 1014 (w), 958 (w), 933 (w), 899 (w), 870 (w), 846 (w), 752 (s), 708 (s);

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 194 nm (4.4), 212 (4.3), 230 (4.2), 304 (3.5);

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 186 (10), 185 (100) [M⁺], 156 (8), 129 (9), 115 (25);

5.2.32 1-Methyliniden (163)

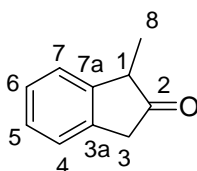
**163**

5 g (37.8 mmol) 1-Indanon (**108**) in 50 mL abs. THF wird mit 13.3 mL (40 mmol) Methylmagnesiumiodid (3 M Lösung in Diethylether) bei 0 °C versetzt und die Mischung 50 min refluxiert. Anschließend wird mit H₂O versetzt. Das THF wird unter vermindertem Druck entfernt und zum Reaktionsrückstand Diethylether gegeben. Es wird solange gesättigte NH₄Cl-Lösung hinzugefügt bis ein homogenes Gemisch entstanden ist. Die wässrige Phase wird mit 3x100 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigte organische Phase wird mit H₂O gewaschen über MgSO₄ filtriert, konzentriert und mit 100 mL Pentan versetzt. Nach Zugabe einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure wird 5 h refluxiert und das Reaktionsgemisch mit H₂O extrahiert. Nach Trocknen über MgSO₄ und Filtration über SiO₂ mit Pentan resultieren nach Entfernung des Lösungsmittels 2.3 g (47 %) **163** als farbloses Öl.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.58 (s, 3H, 8-H), 3.67 (s, 2H, 3-H), 6.56 (s, 1H, 2-H), 7.63-7.85 (m, 4H, 4-,5-,6-,7-H);

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 13.3 (q, C-8), 38.0 (t, C-3), 119.2 (d, C-2), 123.9 (d, C-6), 124.8 (d, C-7), 126.4 (d, C-5), 129.0 (d, C-4), 140.3 (s, C-3a), 144.7 (s, C-7a), 146.5 (s, C-1);

5.2.33 1-Methyliniden-2-on (117)

**117**

Methode A:

In eine Lösung von 7.8 g (60 mmol) 1-Methyliniden (**163**) in 50 mL THF wird bei 0 °C 31.6 mL (32 mmol) BH₃·THF getropft. Nach Rühren über Nacht wird 13.2 g (44.2 mmol) Na₂CrO₄·H₂O in 15 mL H₂SO₄ bei 0 °C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird anschließend mit 54 mL H₂O verdünnt und in Diethylether aufgenommen. Nach Trocknen über MgSO₄,

und Filtration über SiO_2 wird das Lösungsmittel entfernt. Es resultiert 1.34 g Zwischenprodukt, das in CH_2Cl_2 aufgenommen wird und bei 0 °C mit 4.33 g (10 mmol) Dess-Martin-Reagenz versetzt wird. Das Reaktionsgemisch wird 0.5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtration über SiO_2 und Entfernen des Lösungsmittels erfolgt Reinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan mit steigenden Anteilen Diethylether). Es resultieren 800 mg (17 %) **117**, als gelb-grüner Feststoff, der sich bei Raumtemp. in einen Öl verwandelt.^[62]

Methode B:

5.2 g (28 mmol) 1-Inden-2-ylpyrrolidin (**119**) in 50 mL THF wird mit 1.9 mL (31 mmol) Methyljodid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt. Nach Zugabe von H_2O wird das THF entfernt. Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen, die Lösung mit MgSO_4 getrocknet, über SiO_2 filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Nach Chromatographie (Kieselgel, Pentan mit steigenden Anteilen Diethylether) wird 4 g (98%) 1-Methylindan-2-on (**117**) als farbloses Öl isoliert.^[62]

R_F (Pentan/Diethylether (7:3)) = 0.43;

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.35 (d, J = 7, 4 Hz, 3H, 8-H), 3.38-3.44 (m, 1H, 1-H), 3.45-3.55 (d, J = 16.4 Hz, 2H, H-3), 7.19-7.29 (m, 4H, 5-,6-,7-,8-H);

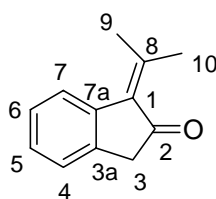
$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 15.1 (q, C-8), 42.5 (t, C-3), 47.4 (d, C-1), 128.8 (d, C-5), 124.4 (d, C-6), 127.0 (d, C-4), 127.2 (d, C-7), 136.0 (s, C-3a), 143.0 (s, C-7a), 217.3 (s, C-2);

IR (Diamant-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3455 cm^{-1} (w), 3070 (w), 3031 (w), 2986 (m), 2969 (m), 2931 (w), 2905 (w), 2885 (w), 2869 (w), 1732 (s), 1478 (m), 1450 (m), 1392 (m), 1366 (w), 1318 (w), 1299 (w), 1276 (w), 1244 (w), 1188 (m), 1152 (m), 1132 (m), 1041 (m), 1017 (m), 980 (m), 954 (m), 894 (m), 861 (m), 788 (m), 748 (s), 714 (m), 645 (m), 594 (m), 575 (m), 563 (m), 532 (m);

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 198 nm (4.2), 240 (3.6), 276 (2.8);

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 146 (47) [M^+], 118 (100), 117 (88), 115 (23), 91 (16);

5.2.34 1-Isopropylidenindan-2-on (**100**)



100

In 24 mL (48 mmol) LDA (2 M Lösung in THF/Heptan/Ethylbenzol) wird bei -78 °C 6 g (45.5 mmol) 2-Indanon (**95**) in 20 mL THF getropft. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wird 34 mL (0.455 mol) Aceton zum Reaktionsgemisch gegeben. Die Mischung wird 1 h bei -78 °C gerührt, mit 6.9 mL (47.7 mmol) Diethylchlorophosphat versetzt und über Nacht auf Raumtemp. erwärmt. Es wird 50 mL H₂O zugegeben und anschließend das THF entfernt. Der Reaktionsrückstand wird in 500 mL Diethylether aufgenommen und dreimal mit 200 mL H₂O gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ und Konzentration erfolgt die Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan /Diethylether (90: 10). Es wird 2.68 g (34 %) **100** als farbloser Feststoff isoliert, der sich bei Lagerung langsam in gelb grün verfärbt.^[42]

R_F (Pentan/Diethylether (7:3)) = 0.57;

Schmp.: 77 °C (Zersetzung);

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.31, 2.50 (2 x s, je 3H, 9-,10-H), 3.49 (s, 2H, 3-H), 7.22-7.25 (m, 1H, 4-H), 7.25-7.28 (m, 1H, 5-H), 7.28-7.33 (m, 1H, 6-H), 7.61 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, 7-H);

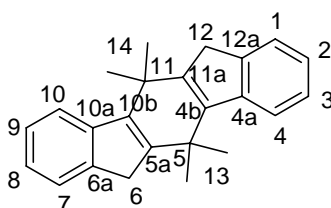
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 23.5, 25.2 (2 x q, C-9,-10), 43.1 (t, C-3), 48.2 (t, C-8), 124.3 (d, C-7), 125.0 (d, C-6), 127.0 (d, C-5), 127.2 (d, C-4), 131.5 (d, C-8), 136.7 (d, C-1), 140.9 (d, C-7a), 149.9 (d, C-3a);

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3393 cm⁻¹ (w), 3064 (w), 3043 (w), 3024 (w), 2966 (w), 2933 (w), 2903 (w), 1752 (m), 1701 (s), 1603 (m), 1574 (m), 1464 (m), 1388 (m), 1362 (m), 1314 (w), 1209 (w), 1187 (m), 1157 (m), 1090 (m), 1055 (m), 1033(w), 955(w), 916 (w), 879 (w), 834 (w), 760 (s), 728 (s), 684 (m), 622 (m), 609 (m), 556 (w);

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 200 nm (4.4), 234 (3.8), 274 (3.5), 306 (3.4);

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 172 (69) [M⁺], 157 (11), 144 (13), 129 (100), 128 (44), 127 (14), 115 (10);

5.2.35 5,5,11,11-Tetramethyl-5,6,11,12-tetrahydroindeno[1,2-*b*]fluoren (**102**)



Es wird 244 mg (0.9 mmol) HgCl_2 in 10 mL THF gelöst und die Suspension mit 875 mg (36 mmol) Mg versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 30 min unter Inertgasbedingungen gerührt. Die Mutterlauge wird mit einer Pasteurpipette von dem Amalgam entfernt und mit 3 x 5 mL THF gewaschen. Der Reaktionsrückstand wird mit 20 mL THF unterschichtet, auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 2 mL (18 mmol) TiCl_4 zugetropft. Das gelb/grüne Gemisch wird dann mit 770 mg (4.5 mmol) 1-Isopropylidenindan-2-on (**100**) in 10 mL THF versetzt. Anschließend lässt man weitere 2 h bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ rühren und refluxiert 24 h. Nach Abkühlen wird mit Diethylether verdünnt, zuerst über Celite und dann über SiO_2 filtriert und dannach das Lösungsmittel abgezogen. Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan liefert ein Produkt, das aus CH_2Cl_2 umkristallisiert wird. Es wird 145 mg (10 %) **102** als farbloser Feststoff isoliert.

Schmp.: $325\text{ }^\circ\text{C}$;

R_F (Pentan) = 0.32;

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.64 (s, 12 H, 13-,14-H), 3.49 (s, 4H, 6-,12-H), 7.12-7.19 (m, 2H, 2-,8-H), 7.26-7.33 (m, 2H, 3-,9-H), 7.47 (d, J = 7.3 Hz, 2H, 4-,10-H), 7.57 (d, J = 7.3 Hz, 2H, 1-,7-H);

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 28.0 (q, C-13,-14), 35.4 (t, C-6,-12), 35.7 (s, C-5,-11), 121.2 (d, C-1,-7), 123.6 (d, C-2,-8), 123.9 (d, C-4,-10), 125.9 (d, C-3,-9), 139.6 (s, C-4b,-10b), 143.7 (s, C-4a,-10a), 143.9 (C-5a,-11a), 148.0 (s, C-6a,-12a);

IR (Diamant-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3079 cm^{-1} (w), 3057 (w), 3041 (w), 3020 (w), 2970 (m), 2925 (m), 2925 (m), 2867 (w), 1594 (m), 1461 (m), 1381 (m), 1355 (w), 1292 (w), 1269 (w), 1206 (m), 1148 (w), 1112 (w), 1025 (w), 958 (w), 938 (w), 854 (w), 815 (w), 765 (s), 726 (s), 595 (m), 532 (m);

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 193 nm (4.4), 208 (4.6), 258 (4.4);

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 312 (18)[M^+], 298 (26), 297 (100), 283 (22), 282 (95), 268 (8), 267 (35), 266 (13), 265 (17), 253 (6), 252 (20), 141 (14), 133 (7), 133 (8), 132 (8), 126 (9);

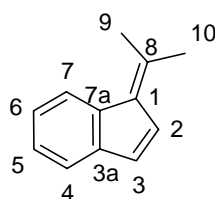
HRMS ($\text{C}_{24}\text{H}_{24}$, 312.45): ber. : 312.1878

gef. : $312.1869 \pm 0.3\text{ ppm}$;

Elementaranalyse ($\text{C}_{24}\text{H}_{24}$, 312.45): ber.: C 92.26 H 7.74

gef.: C 91.82 H 7.76;

5.2.36 8,8-Dimethylbenzofulven (142)



142

7.4 g (64 mmol) frisch destilliertes Inden (**92**) wird mit 5.6 mL (77 mmol) Aceton in 20 mL Methanol gelöst und dann die Lösung mit 6.4 mL (77 mmol) Pyrrolidin versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt, mit 4.3 mL (75 mmol) Eisessig behandelt und mit Wasser und Pentan extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet, konzentriert und im Hochvakuum destilliert. Es wird 2,03 g (23 %) 8,8-Dimethylbenzofulven (**138**) als orangefarbenes Öl isoliert.^[57]

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.39, 2.52 (2 x s, je 3H, 9-,10-H), 6.96 (d, 1H, J = 5.6 Hz, 2-H), 6.89 (d, 1H, J = 5.6 Hz, 3-H), 7.31-7.35 (m, 2H, 5-,6-H), 7.44 (d, 1H, J = 8.6 Hz, 4-H), 7.85 (d, 1H, J = 8.4 Hz, 7-H);

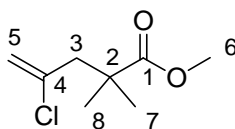
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 22.8, 24.8 (2 x q, C-9-,10), 120.9 (d, C-4), 123.4 (d, C-7), 124.6, 125.9 (d, C-5,-6), 127.5 (d, C-2), 128.3 (d, C-3), 135.7 (s, C-1), 136.7 (s, C-10), 143.1 (s, C-3a), 143.9 (s, C-7a);

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3088 cm^{-1} (w), 3062 (w), 3041 (w), 3011 (w), 2976 (w), 2907 (w), 2852 (w), 1707 (m), 1633 (m), 1602 (m), 1447 (m), 1367 (m), 1267 (w), 1235 (w), 184 (w), 1155 (w), 1111 (w), 1065 (w), 1017 (w), 932 (w), 861 (w), 791 (s), 747 (s), 720 (m), 695 (w), 646 (w), 652 (m);

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 193 nm (4.4), 198 (4.4), 261 (4.4), 307 (2.8), 353 (3.2).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 156 (69)[M^+], 155 (16), 153 (10), 141 (100), 139 (15), 128 (18), 115 (49);

5.2.37 4-Chlor-2,2-dimethylpent-4-encarbonsäuremethylester (155)



155

10 g (97.9 mmol) Methylisobutyrat (**156**) in 50 mL THF wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 54.4 mL LDA (2 M in THF/Heptan/Ethylbenzol) versetzt. Dann lässt man das Reaktionsgemisch auf

Raumtemp. erwärmen, kühlt erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und tropft 10.8 mL (117.5 mmol) 2,3-Dichlorprop-1-en (**157**) zu. Man lässt über Nacht auf Raumtemp erwärmen, gibt 10 mL H_2O zu und entfernt das THF im Vakuum. Der Reaktionsrückstand wird in Diethylether aufgenommen und mit H_2O gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 und Konzentration erfolgt Reinigung durch Destillation. Bei 45 mbar und $92\text{--}95\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird 5.7 g (33 %) **155** als farblose Flüssigkeit isoliert.^[61]

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 1.25 (s, 6H, 7-, 8-H), 2.65 (s, 2H, 3-H), 3.68 (s, 3H, 6-H), 5.12 (q, J = 0.6 Hz, 2H, 5-H);

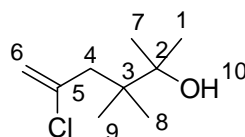
^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ = 25.0 (q, C-7,-8), 41.9 (s, C-2), 49.0 (t, C-3), 51.7 (q, C-6), 115.6 (t, C-5), 138.9 (s, C-4), 177.2 (s, C-1);

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3027 cm^{-1} (w), 2977 (w), 2950 (w), 2929 (w), 2874 (w), 1733 (s), 1631 (m), 1471 (w), 1434 (w), 1390 (w), 1369 (w), 1308 (w), 1257 (w), 1215 (m), 1191 (m), 1150 (s), 1022 (w), 998 (w), 888 (m), 862 (w), 804 (w), 771 (w), 747 (w), 700 (m), 652 (w), 625 (w), 535 (w);

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 193 nm (2.6), 258 (4.6);

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 142 (12) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 141 (100), 119 (12), 117 (35), 89 (11), 81 (25), 73 (15), 70 (10), 41 (11);

5.2.38 5-Chlor-2,3,3-trimethyl-hex-5-en-2-ol (**154**)



154

Zu 5.7 g (32.3 mmol) 4-Chlor-2,2-dimethylpent-4-encarbonsäuremethylester (**155**) in 50 mL THF wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 44 mL (71 mmol) Methyllithium (5%ige Lösung in Diethylether ~ 1.6 M) getropft. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und dann langsam auf Raumtemp. erwärmt. Bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird H_2O zugetropft und das THF im Vakuum entfernt. Der Reaktionsrückstand wird in Diethylether aufgenommen und mit H_2O gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 und Filtration über SiO_2 resultieren 4.7 g (83 %) **154** als farblose Flüssigkeit. Die Reinheit der Verbindung ist für weitere Reaktionen ausreichend.^[61]

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 0.95 (s, 6H, 8-,9-H), 1.12 (s, 6H, 1-,7-H), 2.40 (s, 2H, 4-H), 5.02 (q, J = 0.6 Hz, 2H, 6-H);

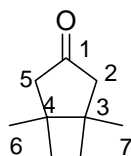
^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ = 21.7 (q, C-8,-9), 25.3 (q, C-1,-7), 40.8 (s, C-3), 45.5 (t, C-4), 75.2 (s, C-2), 115.9 (t, C-6), 142.5 (s, C-5);

IR (Diamant-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3536 cm^{-1} (m), 2975 (s), 2949 (m), 2877 (w), 1733 (m), 1708 (m), 1630 (m), 1470 (m), 1435 (m), 1370 (m), 1311 (m), 1217 (m), 1191 (m), 1152 (s), 947 (w), 884 (s), 800 (w), 772 (w), 648 (m), 569 (m), 536 (m);

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 192 nm (4.3), 299 (3.0);

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 142 (12) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 141 (100), 119 (12), 117 (35), 89 (11), 81 (25), 73 (15), 70 (10), 41 (11);

5.2.39 3,3,4,4-Tetramethylcyclopentanon (**153**)



153

4.7 g (26.6 mmol) 5-Chlor-2,3,3-trimethylhex-5-en-2-ol (**154**) wird unter starkem Rühren langsam zu 20 mL konz. H_2SO_4 getropft. Nach Rühren über Nacht wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und mit Diethylether extrahiert. Nach Waschen der organischen Phase mit H_2O wird über MgSO_4 getrocknet und über SiO_2 filtriert. Nach Konzentration erfolgt Reinigung durch Destillation. Bei 0.1 mbar und 55-60 °C wird 1.88 g (50 %) einer farblosen Flüssigkeit isoliert.^[61]

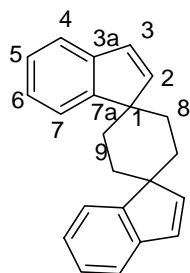
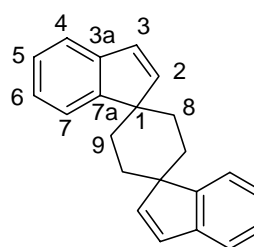
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.03 (s, 12 H, 6-,7- H), 2.20 (s, 4 H, 2-,5-H);

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 24.0 (q, C-6,-7), 40.3 (s, C-3,-4), 52.5 (t, C-2,-5), 218.8 (s, C-1);

IR (Diamant-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3047 cm^{-1} (w), 2965 (m), 2905 (w), 2874 (w), 1738 (s), 1468 (w), 1450 (w), 1406 (w), 1382 (w), 1371 (w), 1280 (w), 1228 (m), 1211 (m), 1179 (m), 1132 (w), 1084 (w), 947 (w), 932 (w), 810 (w), 531 (m);

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 193 nm (2.9), 223 (2.1), 353 (0.9);

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 140 (29) [M^+], 125 (7), 83 (20), 57 (23), 56 (100), 55 (11), 41 (14);

5.2.40 Dispiro[inden-1,1'-cyclohexan-4',1''-syn-inden] (137)**und Dispiro[inden-1,1'-cyclohexan-4',1''-anti-inden] (136)****137****136**

Zu 554 mg (2.1 mmol) 1,2-Bis(3-indenyl)ethan (**122**) in 200 mL abs. THF wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 30 min mit 3.6 mL (5.4 mmol) *t*-BuLi (1.5 M Lösung in Pentan) getropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemp. erwärmt und weitere 4 h gerührt bis eine rot-braune, homogene Lösung entstanden ist. Nach Kühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird 0.19 mL (2.1 mmol) 1,2-Dibromethan in 10 mL THF zugetropft und die Mischung langsam über Nacht auf Raumtemp. erwärmt. Es wird 1 mL H_2O zugegeben und das THF unter vermindertem Druck entfernt. Der Reaktionsrückstand wird in Diethylether aufgenommen und mit H_2O gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 und Filtration über SiO_2 wird das Rohgemisch konzentriert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan fraktioniert. Durch Kristallisation der aufgenommenen Fraktionen aus CH_2Cl_2 werden 21 mg (5%) der beiden Verbindungen **136** und **137** erhalten.

Schmp.: $>202\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung);

R_F (Pentan) = 0.34;

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.82 (br.s, 2H, 8-H), 2.06 (br.s, 2H, 9-H), 6.72-6.76 (m, 2H, 2-,3-H), 7.25-7.32 (m, 4H, 6-,7-H), 7.34-7.37 (dd, $J_1 = 1.9$, $J_2 = 7.2$ Hz, 2H, 5-H), 7.77 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H, 4-H);

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 30.9 (t, C-8), 52.8 (s, C-1), 121.6 (d, C-5), 122.8 (d, C-4), 124.8 (d, C-7), 126.9 (d, C-6), 128.9 (d, C-2,-3), 143.5 (s, C-3a), 152.5 (s, C-7a);

IR (Diamant-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm^{-1} (w), 3009 (w), 2932 (w), 2853 (w), 1722 (w), 1603 (w), 1576 (w), 1451 (m), 1367 (w), 1347 (w), 1252 (w), 1227 (w), 1155 (w), 1114 (w), 1079 (w), 1012 (w), 993 (w), 936 (m), 891 (w), 877 (w), 833 (w), 779 (m), 754 (s), 738 (s), 695 (m), 661 (m), 571 (w), 544 (m), 533 (w);

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 211 nm (3.5), 217 (3.5), 254 (3.1);

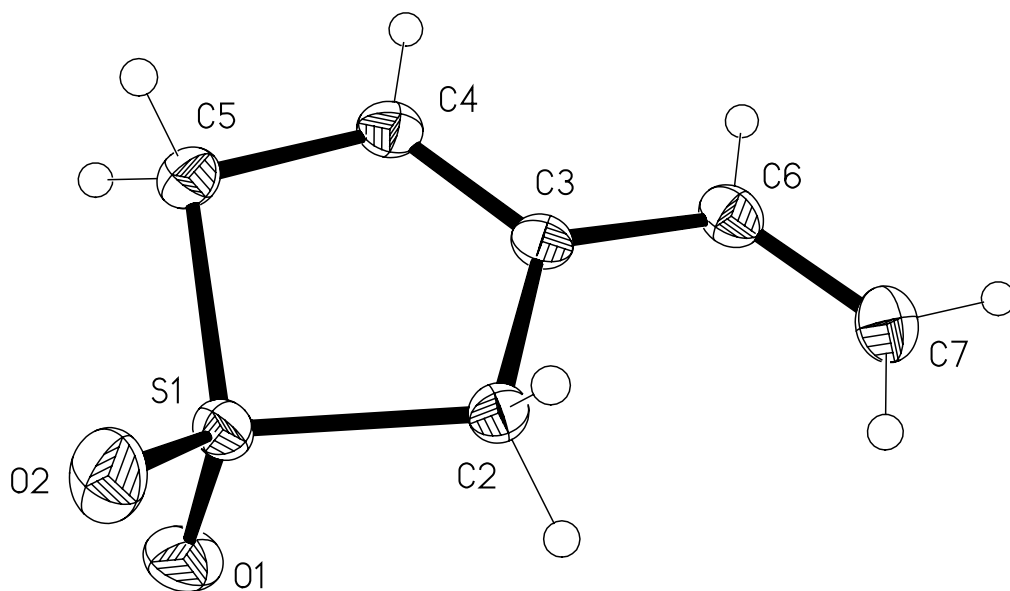
GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 285 (20), 284 [M^+] (80), 257 (11), 256 (52), 255 (27), 156 (40), 155 (61)m, 130 (14), 129 (75), 128 (100), 127 (20), 115 (32);

HRMS ($\text{C}_{22}\text{H}_{20}$, 284.16): ber. 284.1565

gef. 284.1556 \pm 0.3 ppm;

6. Röntgenstrukturdaten

6.1 3-Vinyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (21)



Kristall- und Strukturdaten.

Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$	
Molekulargewicht	144.18	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Zelldimension	$a = 10.1722(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.8862(6)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 13.1493(8)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1322.35(14)$ Å ³	

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

S(1)-O(2)	1.4440(8)
S(1)-O(1)	1.4457(8)
S(1)-C(2)	1.7857(9)
S(1)-C(5)	1.7902(9)
C(2)-C(3)	1.5097(12)
C(3)-C(4)	1.3460(13)
C(3)-C(6)	1.4565(12)
C(4)-C(5)	1.4984(13)
C(6)-C(7)	1.3354(14)
O(2)-S(1)-O(1)	117.32(5)
O(2)-S(1)-C(2)	111.51(5)
O(1)-S(1)-C(2)	108.57(5)
O(2)-S(1)-C(5)	112.36(5)
O(1)-S(1)-C(5)	108.48(5)
C(2)-S(1)-C(5)	96.57(4)
C(3)-C(2)-S(1)	103.12(6)
C(4)-C(3)-C(6)	123.81(9)
C(4)-C(3)-C(2)	115.09(8)
C(6)-C(3)-C(2)	121.09(8)
C(3)-C(4)-C(5)	117.10(8)
C(4)-C(5)-S(1)	102.63(6)
C(7)-C(6)-C(3)	124.16(9)

Torsionswinkel [°]

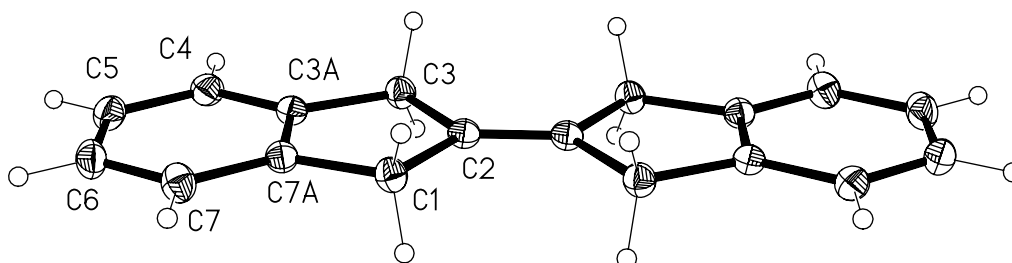
O(2)-S(1)-C(2)-C(3)	-138.46(6)
O(1)-S(1)-C(2)-C(3)	90.78(7)
C(5)-S(1)-C(2)-C(3)	-21.26(6)
S(1)-C(2)-C(3)-C(4)	16.43(9)
S(1)-C(2)-C(3)-C(6)	-162.87(7)
C(6)-C(3)-C(4)-C(5)	177.73(8)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.55(12)
C(3)-C(4)-C(5)-S(1)	-14.10(10)
O(2)-S(1)-C(5)-C(4)	136.92(7)
O(1)-S(1)-C(5)-C(4)	-91.72(7)
C(2)-S(1)-C(5)-C(4)	20.40(7)

C(4)-C(3)-C(6)-C(7)	178.83(10)
C(2)-C(3)-C(6)-C(7)	-1.93(14)

Wasserstoffbindungen [Å und °]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(2)-H(2A)...O(1)#1	0.99	2.55	3.3007(12)	132.8
C(2)-H(2B)...O(2)#2	0.99	2.52	3.4663(12)	160.4
C(7)-H(7A)...O(2)#2	0.95	2.67	3.4608(14)	141.5
C(5)-H(5A)...O(2)#3	0.99	2.48	3.4622(12)	174.8

6.2 1,3,1',3'-Tetrahydro-[2,2']biindenyliden (141)



Kristall- und Strukturdaten

Summenformel	C ₁₈ H ₁₆	
Molekulargewicht	232.31	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimension	a = 7.5017(8) Å	α = 90°
	b = 4.8461(6) Å	β = 94.615(4)°
	c = 16.923(2) Å	γ = 90°
Volumen	613.22(12) Å ³	

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

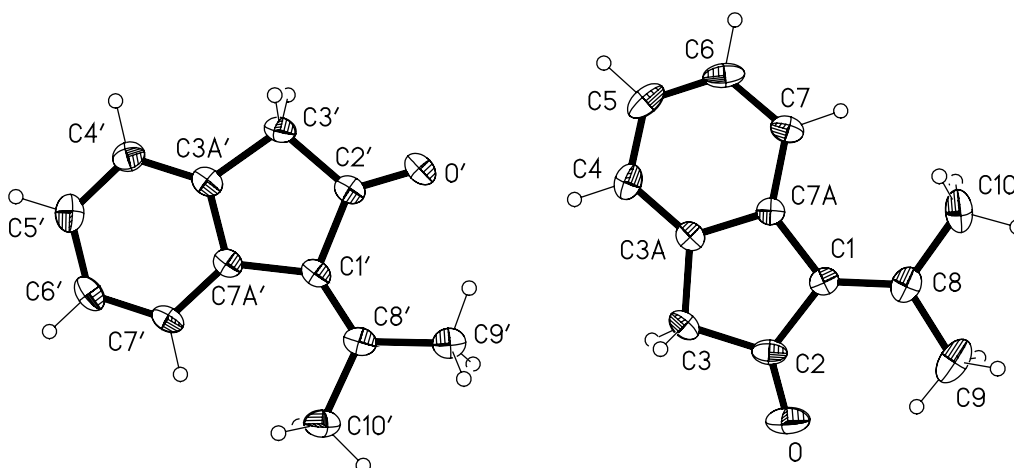
C(1)-C(7A)	1.5113(13)
C(1)-C(2)	1.5207(13)
C(2)-C(2)#1	1.3271(18)
C(2)-C(3)	1.5216(13)
C(3)-C(3A)	1.5098(13)
C(3A)-C(4)	1.3926(13)
C(3A)-C(7A)	1.3968(13)
C(4)-C(5)	1.3910(14)
C(5)-C(6)	1.3924(15)
C(6)-C(7)	1.3921(14)
C(7)-C(7A)	1.3932(13)
C(7A)-C(1)-C(2)	103.73(7)
C(2)#1-C(2)-C(1)	125.37(10)
C(2)#1-C(2)-C(3)	124.65(11)
C(1)-C(2)-C(3)	109.97(7)
C(3A)-C(3)-C(2)	103.75(7)
C(4)-C(3A)-C(7A)	120.45(9)
C(4)-C(3A)-C(3)	128.28(8)
C(7A)-C(3A)-C(3)	111.27(8)
C(5)-C(4)-C(3A)	119.12(9)
C(4)-C(5)-C(6)	120.48(9)
C(7)-C(6)-C(5)	120.55(9)
C(6)-C(7)-C(7A)	119.09(9)
C(7)-C(7A)-C(3A)	120.31(9)
C(7)-C(7A)-C(1)	128.46(8)
C(3A)-C(7A)-C(1)	111.23(8)

Torsionswinkel [°]

C(7A)-C(1)-C(2)-C(2)#1	-178.01(12)
C(7A)-C(1)-C(2)-C(3)	2.01(9)
C(2)#1-C(2)-C(3)-C(3A)	178.15(11)
C(1)-C(2)-C(3)-C(3A)	-1.87(9)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(4)	-178.52(9)

C(2)-C(3)-C(3A)-C(7A)	0.99(10)
C(7A)-C(3A)-C(4)-C(5)	0.02(14)
C(3)-C(3A)-C(4)-C(5)	179.49(9)
C(3A)-C(4)-C(5)-C(6)	0.19(15)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.17(15)
C(5)-C(6)-C(7)-C(7A)	-0.07(15)
C(6)-C(7)-C(7A)-C(3A)	0.28(14)
C(6)-C(7)-C(7A)-C(1)	-179.81(9)
C(4)-C(3A)-C(7A)-C(7)	-0.26(14)
C(3)-C(3A)-C(7A)-C(7)	-179.81(8)
C(4)-C(3A)-C(7A)-C(1)	179.82(8)
C(3)-C(3A)-C(7A)-C(1)	0.27(11)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(7)	178.68(9)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(3A)	-1.40(10)

6.3 1-Isopropylidenindan-2-on (100)



Kristall- und Strukturdaten

Summenformel	C ₁₂ H ₁₂ O
Molekulargewicht	172.22
Temperatur	133(2) K

Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zelldimension	a = 7.7201(16) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 16.679(3) Å	$\beta = 101.209(6)^\circ$
	c = 14.454(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	1825.7(6) Å ³	

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

C(1)-C(8)	1.352(3)
C(1)-C(7A)	1.478(3)
C(1)-C(2)	1.502(3)
C(2)-O	1.218(2)
C(2)-C(3)	1.510(3)
C(3)-C(3A)	1.497(3)
C(3A)-C(4)	1.386(3)
C(3A)-C(7A)	1.405(3)
C(4)-C(5)	1.387(3)
C(5)-C(6)	1.377(3)
C(6)-C(7)	1.393(3)
C(7)-C(7A)	1.404(3)
C(8)-C(10)	1.499(3)
C(8)-C(9)	1.505(3)
C(1')-C(8')	1.353(3)
C(1')-C(7A')	1.488(3)
C(1')-C(2')	1.499(3)
C(2')-O'	1.220(2)
C(2')-C(3')	1.521(3)
C(3')-C(3A')	1.500(3)
C(3A')-C(4')	1.382(3)
C(3A')-C(7A')	1.400(3)
C(4')-C(5')	1.389(3)
C(5')-C(6')	1.384(3)
C(6')-C(7')	1.391(3)
C(7')-C(7A')	1.396(3)
C(8')-C(9')	1.490(3)
C(8')-C(10')	1.509(3)
C(8)-C(1)-C(7A)	129.23(19)
C(8)-C(1)-C(2)	125.08(18)

C(7A)-C(1)-C(2)	105.54(16)
O-C(2)-C(1)	127.7(2)
O-C(2)-C(3)	123.41(19)
C(1)-C(2)-C(3)	108.92(16)
C(3A)-C(3)-C(2)	104.05(16)
C(4)-C(3A)-C(7A)	121.37(19)
C(4)-C(3A)-C(3)	127.63(18)
C(7A)-C(3A)-C(3)	110.98(16)
C(3A)-C(4)-C(5)	119.10(19)
C(6)-C(5)-C(4)	120.32(19)
C(5)-C(6)-C(7)	121.36(19)
C(6)-C(7)-C(7A)	119.08(19)
C(7)-C(7A)-C(3A)	118.72(17)
C(7)-C(7A)-C(1)	131.00(17)
C(3A)-C(7A)-C(1)	110.20(17)
C(1)-C(8)-C(10)	122.31(19)
C(1)-C(8)-C(9)	123.8(2)
C(10)-C(8)-C(9)	113.84(19)
C(8')-C(1')-C(7A')	129.43(18)
C(8')-C(1')-C(2')	124.72(17)
C(7A')-C(1')-C(2')	105.84(16)
O'-C(2')-C(1')	128.52(18)
O'-C(2')-C(3')	122.85(18)
C(1')-C(2')-C(3')	108.62(16)
C(3A')-C(3')-C(2')	104.13(16)
C(4')-C(3A')-C(7A')	121.37(18)
C(4')-C(3A')-C(3')	127.45(19)
C(7A')-C(3A')-C(3')	111.16(17)
C(3A')-C(4')-C(5')	119.5(2)
C(6')-C(5')-C(4')	119.8(2)
C(5')-C(6')-C(7')	120.94(19)
C(6')-C(7')-C(7A')	119.68(19)
C(7')-C(7A')-C(3A')	118.69(18)
C(7')-C(7A')-C(1')	131.21(18)
C(3A')-C(7A')-C(1')	110.09(17)
C(1')-C(8')-C(9')	123.93(18)
C(1')-C(8')-C(10')	121.97(18)
C(9')-C(8')-C(10')	114.10(17)

Torsionswinkel [°]

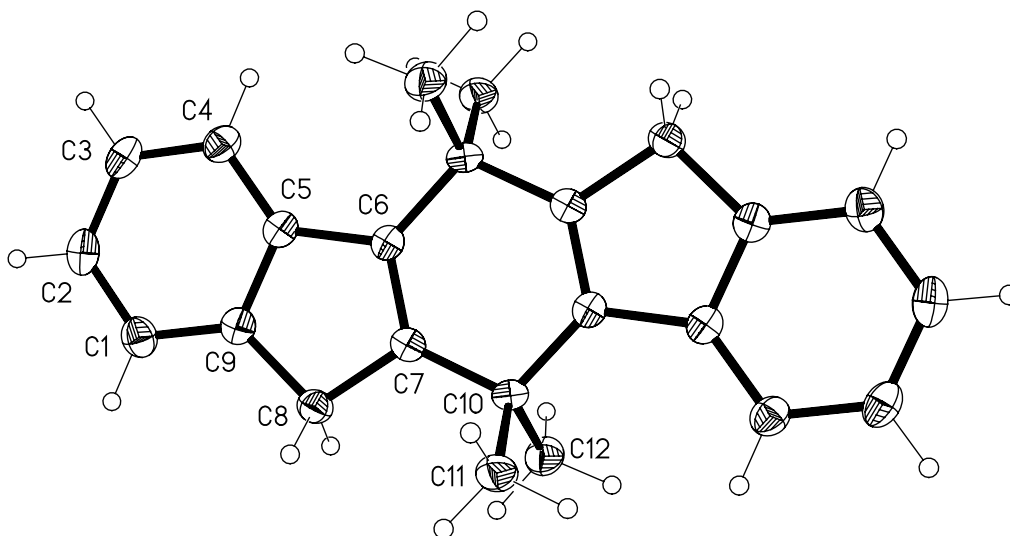
C(8)-C(1)-C(2)-O	-9.3(3)
C(7A)-C(1)-C(2)-O	174.65(19)
C(8)-C(1)-C(2)-C(3)	170.36(17)
C(7A)-C(1)-C(2)-C(3)	-5.66(18)
O-C(2)-C(3)-C(3A)	-175.19(18)
C(1)-C(2)-C(3)-C(3A)	5.10(18)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(4)	175.93(17)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(7A)	-2.65(19)
C(7A)-C(3A)-C(4)-C(5)	1.1(3)
C(3)-C(3A)-C(4)-C(5)	-177.32(17)
C(3A)-C(4)-C(5)-C(6)	0.6(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.9(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(7A)	-0.4(3)
C(6)-C(7)-C(7A)-C(3A)	2.0(2)
C(6)-C(7)-C(7A)-C(1)	178.44(17)
C(4)-C(3A)-C(7A)-C(7)	-2.4(2)
C(3)-C(3A)-C(7A)-C(7)	176.26(15)
C(4)-C(3A)-C(7A)-C(1)	-179.54(15)
C(3)-C(3A)-C(7A)-C(1)	-0.9(2)
C(8)-C(1)-C(7A)-C(7)	11.6(3)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(7)	-172.63(17)
C(8)-C(1)-C(7A)-C(3A)	-171.77(17)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(3A)	4.02(19)
C(7A)-C(1)-C(8)-C(10)	1.3(3)
C(2)-C(1)-C(8)-C(10)	-173.78(16)
C(7A)-C(1)-C(8)-C(9)	-179.52(17)
C(2)-C(1)-C(8)-C(9)	5.4(3)
C(8')-C(1')-C(2')-O'	6.1(3)
C(7A')-C(1')-C(2')-O'	-174.91(18)
C(8')-C(1')-C(2')-C(3')	-174.98(17)
C(7A')-C(1')-C(2')-C(3')	3.96(18)
O'-C(2')-C(3')-C(3A')	175.75(17)
C(1')-C(2')-C(3')-C(3A')	-3.20(19)
C(2')-C(3')-C(3A')-C(4')	-177.39(17)
C(2')-C(3')-C(3A')-C(7A')	1.2(2)
C(7A')-C(3A')-C(4')-C(5')	-0.2(3)
C(3')-C(3A')-C(4')-C(5')	178.24(18)

C(3A')-C(4')-C(5')-C(6')	-0.4(3)
C(4')-C(5')-C(6')-C(7')	0.8(3)
C(5')-C(6')-C(7')-C(7A')	-0.6(3)
C(6')-C(7')-C(7A')-C(3A')	-0.1(3)
C(6')-C(7')-C(7A')-C(1')	-179.45(17)
C(4')-C(3A')-C(7A')-C(7')	0.5(3)
C(3')-C(3A')-C(7A')-C(7')	-178.24(15)
C(4')-C(3A')-C(7A')-C(1')	179.97(16)
C(3')-C(3A')-C(7A')-C(1')	1.3(2)
C(8')-C(1')-C(7A')-C(7')	-4.9(3)
C(2')-C(1')-C(7A')-C(7')	176.18(18)
C(8')-C(1')-C(7A')-C(3A')	175.62(17)
C(2')-C(1')-C(7A')-C(3A')	-3.25(18)
C(7A')-C(1')-C(8')-C(9')	-178.29(16)
C(2')-C(1')-C(8')-C(9')	0.4(3)
C(7A')-C(1')-C(8')-C(10')	1.3(3)
C(2')-C(1')-C(8')-C(10')	179.99(16)

Wasserstoffbindungen [Å und °]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(7)-H(7)...O#1	0.95	2.50	3.320(3)	144.7
C(10')-H(10F)...O#2	0.98	2.51	3.469(3)	164.4
C(4)-H(4)...O'	0.95	2.65	3.502(2)	149.6

**6.4 5,5,11,11-Tetramethyl-4b,5,5a,6,10,11,11a,12-octahydroindeno-
[1,2-*b*]fluoren (102)**



Kristall- und Strukturdaten

Summenformel	$C_{24}H_{24}$	
Molekulargewicht	312.43	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Zelldimension	$a = 11.2648(12)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 8.9170(11)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 16.880(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1695.6(3)$ Å ³	

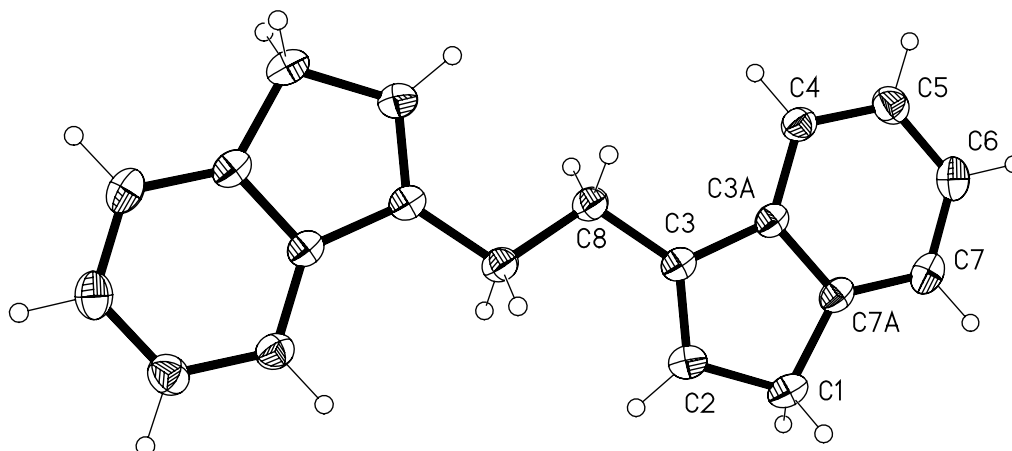
Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

C(1)-C(2)	1.3861(19)
C(1)-C(9)	1.3923(18)
C(2)-C(3)	1.3873(19)
C(3)-C(4)	1.3897(19)
C(4)-C(5)	1.3947(18)
C(5)-C(9)	1.4071(18)
C(5)-C(6)	1.4861(17)
C(6)-C(7)	1.3493(16)
C(6)-C(10)#1	1.5089(17)
C(7)-C(10)	1.5051(17)
C(7)-C(8)	1.5097(16)
C(8)-C(9)	1.4992(17)
C(10)-C(12)	1.5450(17)
C(10)-C(11)	1.5452(17)
C(2)-C(1)-C(9)	118.70(12)
C(1)-C(2)-C(3)	120.48(13)
C(2)-C(3)-C(4)	121.24(13)
C(3)-C(4)-C(5)	119.06(13)
C(4)-C(5)-C(9)	119.31(12)
C(4)-C(5)-C(6)	132.84(12)
C(9)-C(5)-C(6)	107.84(11)
C(7)-C(6)-C(5)	108.87(11)
C(7)-C(6)-C(10)#1	124.74(11)
C(5)-C(6)-C(10)#1	126.39(11)
C(6)-C(7)-C(10)	126.71(11)
C(6)-C(7)-C(8)	111.02(10)
C(10)-C(7)-C(8)	122.27(10)
C(9)-C(8)-C(7)	102.97(10)
C(1)-C(9)-C(5)	121.19(12)
C(1)-C(9)-C(8)	129.43(12)
C(5)-C(9)-C(8)	109.31(11)
C(7)-C(10)-C(6)#1	108.55(9)
C(7)-C(10)-C(12)	109.05(10)
C(6)#1-C(10)-C(12)	110.33(10)
C(7)-C(10)-C(11)	109.34(10)
C(6)#1-C(10)-C(11)	110.51(10)
C(12)-C(10)-C(11)	109.04(10)

Torsionswinkel [°]

C(9)-C(1)-C(2)-C(3)	1.0(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.5(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.40(19)
C(3)-C(4)-C(5)-C(9)	1.06(18)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-177.42(12)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	178.89(13)
C(9)-C(5)-C(6)-C(7)	0.28(14)
C(4)-C(5)-C(6)-C(10)#1	-1.0(2)
C(9)-C(5)-C(6)-C(10)#1	-179.60(11)
C(5)-C(6)-C(7)-C(10)	179.99(11)
C(10)#1-C(6)-C(7)-C(10)	-0.1(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.40(13)
C(10)#1-C(6)-C(7)-C(8)	179.48(10)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.36(13)
C(10)-C(7)-C(8)-C(9)	179.99(10)
C(2)-C(1)-C(9)-C(5)	0.49(19)
C(2)-C(1)-C(9)-C(8)	177.26(12)
C(4)-C(5)-C(9)-C(1)	-1.53(18)
C(6)-C(5)-C(9)-C(1)	177.31(11)
C(4)-C(5)-C(9)-C(8)	-178.88(10)
C(6)-C(5)-C(9)-C(8)	-0.04(13)
C(7)-C(8)-C(9)-C(1)	-177.24(12)
C(7)-C(8)-C(9)-C(5)	-0.18(13)
C(6)-C(7)-C(10)-C(6)#1	0.11(18)
C(8)-C(7)-C(10)-C(6)#1	-179.46(10)
C(6)-C(7)-C(10)-C(12)	-120.13(13)
C(8)-C(7)-C(10)-C(12)	60.30(14)
C(6)-C(7)-C(10)-C(11)	120.73(13)
C(8)-C(7)-C(10)-C(11)	-58.84(14)

6.5 1,2-Bis(3-indenyl)ethan (122)



Kristall- und Strukturdaten

Summenformel	$C_{20}H_{18}$	
Molekulargewicht	258.34	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Zelldimension	$a = 12.299(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 8.1714(14)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 14.361(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1443.3(4)$ Å ³	

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

C(1)-C(2)	1.5019(16)
C(1)-C(7A)	1.5036(16)
C(2)-C(3)	1.3447(14)
C(3)-C(3A)	1.4702(15)
C(3)-C(8)	1.4982(14)
C(3A)-C(4)	1.3898(15)
C(3A)-C(7A)	1.4073(14)
C(4)-C(5)	1.3918(17)
C(5)-C(6)	1.3866(18)

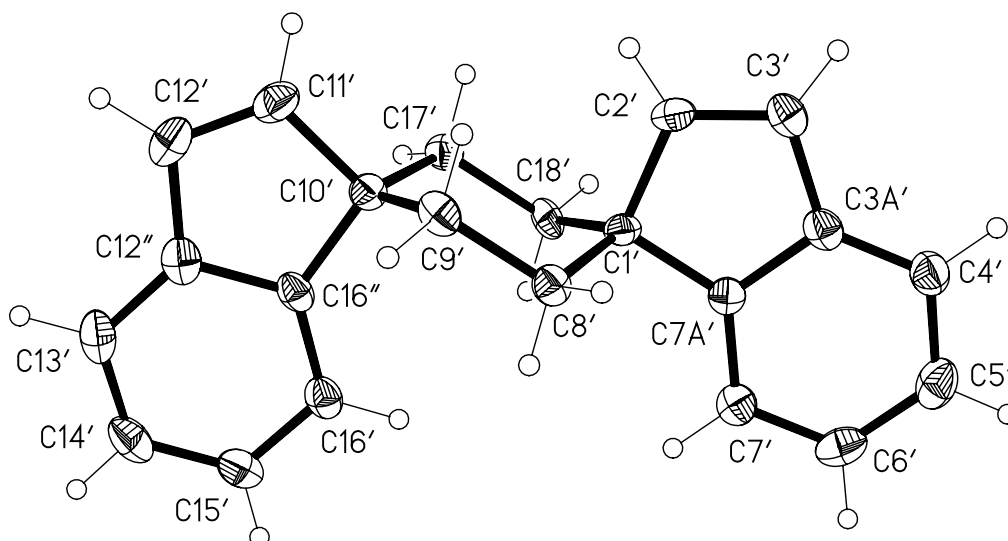
C(6)-C(7)	1.3896(18)
C(7)-C(7A)	1.3820(17)
C(8)-C(8)#1	1.520(2)
C(2)-C(1)-C(7A)	102.70(9)
C(3)-C(2)-C(1)	111.60(10)
C(2)-C(3)-C(3A)	108.51(9)
C(2)-C(3)-C(8)	128.67(10)
C(3A)-C(3)-C(8)	122.82(9)
C(4)-C(3A)-C(7A)	120.42(10)
C(4)-C(3A)-C(3)	130.96(10)
C(7A)-C(3A)-C(3)	108.62(9)
C(3A)-C(4)-C(5)	118.60(11)
C(6)-C(5)-C(4)	120.75(12)
C(5)-C(6)-C(7)	120.91(11)
C(7A)-C(7)-C(6)	118.84(11)
C(7)-C(7A)-C(3A)	120.48(11)
C(7)-C(7A)-C(1)	130.95(10)
C(3A)-C(7A)-C(1)	108.57(10)
C(3)-C(8)-C(8)#1	114.42(11)

Torsionswinkel [°]

C(7A)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.68(12)
C(1)-C(2)-C(3)-C(3A)	0.73(12)
C(1)-C(2)-C(3)-C(8)	-178.69(10)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(4)	178.83(11)
C(8)-C(3)-C(3A)-C(4)	-1.70(16)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(7A)	-0.49(11)
C(8)-C(3)-C(3A)-C(7A)	178.97(9)
C(7A)-C(3A)-C(4)-C(5)	-0.19(15)
C(3)-C(3A)-C(4)-C(5)	-179.45(10)
C(3A)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.42(17)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.24(18)
C(5)-C(6)-C(7)-C(7A)	0.57(17)
C(6)-C(7)-C(7A)-C(3A)	-1.18(16)
C(6)-C(7)-C(7A)-C(1)	179.27(11)

C(4)-C(3A)-C(7A)-C(7)	1.00(15)
C(3)-C(3A)-C(7A)-C(7)	-179.59(9)
C(4)-C(3A)-C(7A)-C(1)	-179.36(9)
C(3)-C(3A)-C(7A)-C(1)	0.05(11)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(7)	179.94(11)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(3A)	0.35(11)
C(2)-C(3)-C(8)-C(8)#1	5.10(19)
C(3A)-C(3)-C(8)-C(8)#1	-174.25(11)

6.6 Dispiro[inden-1,1'-cyclohexan-4',1''-syn-inden] (137)



Kristall- und Strukturdaten

Summenformel	C ₂₂ H ₂₀	
Molekulargewicht	284.38	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoclin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimension	a = 17.526(3) Å	α = 90°
	b = 12.9720(19) Å	β = 90.087(3)°
	c = 13.687(2) Å	γ = 90°

Volumen

3111.6(8) Å³**Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]**

C(1)-C(2)	1.520(7)
C(1)-C(18)	1.525(6)
C(1)-C(8)	1.535(7)
C(1)-C(7A)	1.546(6)
C(2)-C(3)	1.285(7)
C(3)-C(3A)	1.452(7)
C(3A)-C(4)	1.399(6)
C(3A)-C(7A)	1.406(6)
C(4)-C(5)	1.412(8)
C(5)-C(6)	1.384(8)
C(6)-C(7)	1.355(7)
C(7)-C(7A)	1.380(6)
C(8)-C(9)	1.491(7)
C(9)-C(10)	1.565(6)
C(10)-C(16A)	1.502(6)
C(10)-C(11)	1.502(7)
C(10)-C(17)	1.560(7)
C(11)-C(12)	1.355(7)
C(12)-C(12A)	1.458(6)
C(12A)-C(16A)	1.391(6)
C(12A)-C(13)	1.416(6)
C(13)-C(14)	1.381(6)
C(14)-C(15)	1.369(6)
C(15)-C(16)	1.391(6)
C(16)-C(16A)	1.386(6)
C(17)-C(18)	1.500(7)
C(1)-C(2)	1.520(7)
C(1)-C(18)	1.525(6)
C(1)-C(8)	1.535(7)
C(1)-C(7A)	1.546(6)
C(2)-C(3)	1.285(7)
C(3)-C(3A)	1.452(7)
C(3A)-C(4)	1.399(6)
C(3A)-C(7A)	1.406(6)
C(4)-C(5)	1.412(8)
C(5)-C(6)	1.384(8)

C(6)-C(7)	1.355(7)
C(7)-C(7A)	1.380(6)
C(8)-C(9)	1.491(7)
C(9)-C(10)	1.565(6)
C(10)-C(16A)	1.502(6)
C(10)-C(11)	1.502(7)
C(10)-C(17)	1.560(7)
C(11)-C(12)	1.355(7)
C(12)-C(12A)	1.458(6)
C(12A)-C(16A)	1.391(6)
C(12A)-C(13)	1.416(6)
C(13)-C(14)	1.381(6)
C(14)-C(15)	1.369(6)
C(15)-C(16)	1.391(6)
C(16)-C(16A)	1.386(6)
C(17)-C(18)	1.500(7)
C(2)-C(1)-C(18)	109.7(4)
C(2)-C(1)-C(8)	110.3(4)
C(18)-C(1)-C(8)	109.2(4)
C(2)-C(1)-C(7A)	100.2(4)
C(18)-C(1)-C(7A)	112.4(4)
C(8)-C(1)-C(7A)	114.6(4)
C(3)-C(2)-C(1)	114.2(5)
C(2)-C(3)-C(3A)	108.5(5)
C(4)-C(3A)-C(7A)	121.2(4)
C(4)-C(3A)-C(3)	128.4(5)
C(7A)-C(3A)-C(3)	110.4(4)
C(3A)-C(4)-C(5)	117.1(5)
C(6)-C(5)-C(4)	120.4(5)
C(7)-C(6)-C(5)	122.0(5)
C(6)-C(7)-C(7A)	119.6(5)
C(7)-C(7A)-C(3A)	119.9(4)
C(7)-C(7A)-C(1)	133.5(4)
C(3A)-C(7A)-C(1)	106.7(4)
C(9)-C(8)-C(1)	115.3(4)
C(8)-C(9)-C(10)	113.6(4)
C(16A)-C(10)-C(11)	99.5(4)

C(16A)-C(10)-C(17)	112.0(4)
C(11)-C(10)-C(17)	113.6(4)
C(16A)-C(10)-C(9)	112.9(4)
C(11)-C(10)-C(9)	112.7(4)
C(17)-C(10)-C(9)	106.4(4)
C(12)-C(11)-C(10)	113.1(4)
C(11)-C(12)-C(12A)	108.2(4)
C(16A)-C(12A)-C(13)	121.0(4)
C(16A)-C(12A)-C(12)	107.2(4)
C(13)-C(12A)-C(12)	131.9(4)
C(14)-C(13)-C(12A)	117.2(4)
C(15)-C(14)-C(13)	121.8(4)
C(14)-C(15)-C(16)	121.2(4)
C(16A)-C(16)-C(15)	118.5(4)
C(16)-C(16A)-C(12A)	120.3(4)
C(16)-C(16A)-C(10)	127.6(4)
C(12A)-C(16A)-C(10)	112.1(4)
C(18)-C(17)-C(10)	114.8(4)
C(17)-C(18)-C(1)	114.3(4)
C(7A')-C(1')-C(2')	101.0(3)
C(7A')-C(1')-C(8')	111.6(3)
C(2')-C(1')-C(8')	111.8(3)
C(7A')-C(1')-C(18')	112.2(3)
C(2')-C(1')-C(18')	111.2(3)
C(8')-C(1')-C(18')	109.0(3)
C(3')-C(2')-C(1')	112.1(3)
C(2')-C(3')-C(3A')	109.3(4)
C(4')-C(3A')-C(7A')	120.4(4)
C(4')-C(3A')-C(3')	131.5(4)
C(7A')-C(3A')-C(3')	108.0(3)
C(3A')-C(4')-C(5')	119.1(4)
C(6')-C(5')-C(4')	120.2(4)
C(5')-C(6')-C(7')	121.1(4)
C(6')-C(7')-C(7A')	118.6(4)
C(7')-C(7A')-C(3A')	120.6(4)
C(7')-C(7A')-C(1')	129.7(4)
C(3A')-C(7A')-C(1')	109.6(3)

C(9')-C(8')-C(1')	112.0(3)
C(8')-C(9')-C(10')	114.3(3)
C(11')-C(10')-C(16'')	100.7(3)
C(11')-C(10')-C(17')	110.2(3)
C(16'')-C(10')-C(17')	113.7(3)
C(11')-C(10')-C(9')	108.2(3)
C(16'')-C(10')-C(9')	112.8(3)
C(17')-C(10')-C(9')	110.6(3)
C(12')-C(11')-C(10')	113.1(4)
C(11')-C(12')-C(12'')	108.4(4)
C(16'')-C(12'')-C(13')	120.8(4)
C(16'')-C(12'')-C(12')	109.0(3)
C(13')-C(12'')-C(12')	130.1(4)
C(14')-C(13')-C(12'')	118.8(4)
C(15')-C(14')-C(13')	120.9(4)
C(14')-C(15')-C(16')	121.0(4)
C(16'')-C(16')-C(15')	119.2(4)
C(16')-C(16'')-C(12'')	119.3(4)
C(16')-C(16'')-C(10')	131.9(4)
C(12'')-C(16'')-C(10')	108.8(3)
C(18')-C(17')-C(10')	114.8(3)
C(17')-C(18')-C(1')	111.8(3)

Torsionswinkel [°]

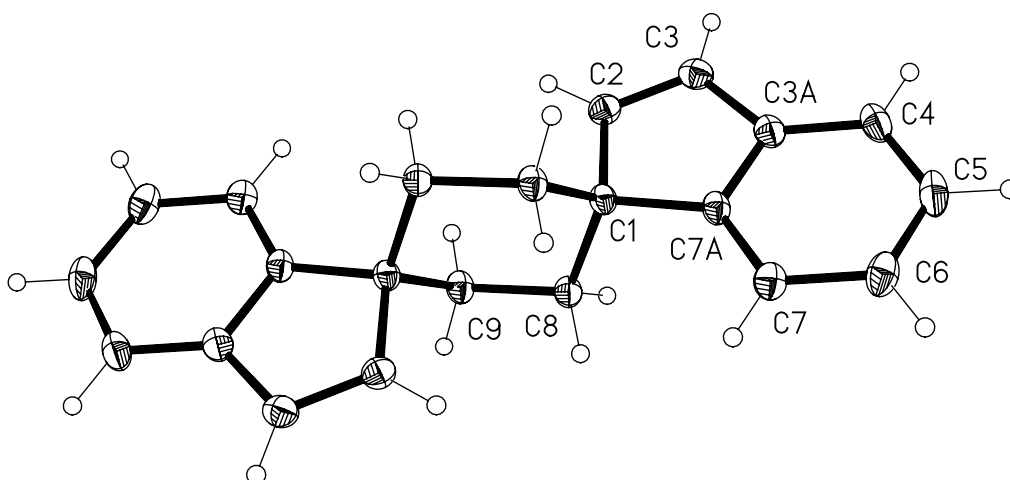
C(18)-C(1)-C(2)-C(3)	-116.5(5)
C(8)-C(1)-C(2)-C(3)	123.2(5)
C(7A)-C(1)-C(2)-C(3)	1.9(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(3A)	-1.4(6)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(4)	-178.8(5)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(7A)	0.1(6)
C(7A)-C(3A)-C(4)-C(5)	-0.2(6)
C(3)-C(3A)-C(4)-C(5)	178.6(5)
C(3A)-C(4)-C(5)-C(6)	0.7(7)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.4(8)
C(5)-C(6)-C(7)-C(7A)	-0.2(7)
C(6)-C(7)-C(7A)-C(3A)	0.6(6)
C(6)-C(7)-C(7A)-C(1)	179.9(5)

C(4)-C(3A)-C(7A)-C(7)	-0.4(6)
C(3)-C(3A)-C(7A)-C(7)	-179.4(4)
C(4)-C(3A)-C(7A)-C(1)	-179.9(4)
C(3)-C(3A)-C(7A)-C(1)	1.1(5)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(7)	179.0(5)
C(18)-C(1)-C(7A)-C(7)	-64.6(6)
C(8)-C(1)-C(7A)-C(7)	60.9(6)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(3A)	-1.7(4)
C(18)-C(1)-C(7A)-C(3A)	114.7(4)
C(8)-C(1)-C(7A)-C(3A)	-119.8(4)
C(2)-C(1)-C(8)-C(9)	170.9(4)
C(18)-C(1)-C(8)-C(9)	50.3(6)
C(7A)-C(1)-C(8)-C(9)	-76.9(5)
C(1)-C(8)-C(9)-C(10)	-55.0(6)
C(8)-C(9)-C(10)-C(16A)	175.9(4)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-72.4(6)
C(8)-C(9)-C(10)-C(17)	52.7(5)
C(16A)-C(10)-C(11)-C(12)	-1.5(5)
C(17)-C(10)-C(11)-C(12)	117.7(5)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-121.3(5)
C(10)-C(11)-C(12)-C(12A)	1.8(5)
C(11)-C(12)-C(12A)-C(16A)	-1.4(5)
C(11)-C(12)-C(12A)-C(13)	-179.4(5)
C(16A)-C(12A)-C(13)-C(14)	0.0(6)
C(12)-C(12A)-C(13)-C(14)	177.7(4)
C(12A)-C(13)-C(14)-C(15)	0.4(7)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.2(7)
C(14)-C(15)-C(16)-C(16A)	-1.3(7)
C(15)-C(16)-C(16A)-C(12A)	1.7(6)
C(15)-C(16)-C(16A)-C(10)	-178.1(4)
C(13)-C(12A)-C(16A)-C(16)	-1.1(6)
C(12)-C(12A)-C(16A)-C(16)	-179.3(4)
C(13)-C(12A)-C(16A)-C(10)	178.7(4)
C(12)-C(12A)-C(16A)-C(10)	0.5(5)
C(11)-C(10)-C(16A)-C(16)	-179.7(4)
C(17)-C(10)-C(16A)-C(16)	60.0(6)
C(9)-C(10)-C(16A)-C(16)	-60.0(6)
C(11)-C(10)-C(16A)-C(12A)	0.5(5)
C(17)-C(10)-C(16A)-C(12A)	-119.8(4)

C(9)-C(10)-C(16A)-C(12A)	120.2(4)
C(16A)-C(10)-C(17)-C(18)	-176.7(4)
C(11)-C(10)-C(17)-C(18)	71.5(6)
C(9)-C(10)-C(17)-C(18)	-53.0(5)
C(10)-C(17)-C(18)-C(1)	54.6(6)
C(2)-C(1)-C(18)-C(17)	-170.3(4)
C(8)-C(1)-C(18)-C(17)	-49.3(6)
C(7A)-C(1)-C(18)-C(17)	79.1(5)
C(7A')-C(1')-C(2')-C(3')	-0.7(4)
C(8')-C(1')-C(2')-C(3')	118.0(4)
C(18')-C(1')-C(2')-C(3')	-119.9(4)
C(1')-C(2')-C(3')-C(3A')	0.2(5)
C(2')-C(3')-C(3A')-C(4')	-177.5(4)
C(2')-C(3')-C(3A')-C(7A')	0.4(5)
C(7A')-C(3A')-C(4')-C(5')	0.0(6)
C(3')-C(3A')-C(4')-C(5')	177.7(4)
C(3A')-C(4')-C(5')-C(6')	0.0(6)
C(4')-C(5')-C(6')-C(7')	0.1(7)
C(5')-C(6')-C(7')-C(7A')	-0.3(6)
C(6')-C(7')-C(7A')-C(3A')	0.3(6)
C(6')-C(7')-C(7A')-C(1')	-176.6(4)
C(4')-C(3A')-C(7A')-C(7')	-0.2(6)
C(3')-C(3A')-C(7A')-C(7')	-178.4(3)
C(4')-C(3A')-C(7A')-C(1')	177.3(4)
C(3')-C(3A')-C(7A')-C(1')	-0.9(5)
C(2')-C(1')-C(7A')-C(7')	178.1(4)
C(8')-C(1')-C(7A')-C(7')	59.3(5)
C(18')-C(1')-C(7A')-C(7')	-63.4(5)
C(2')-C(1')-C(7A')-C(3A')	0.9(4)
C(8')-C(1')-C(7A')-C(3A')	-117.9(4)
C(18')-C(1')-C(7A')-C(3A')	119.4(4)
C(7A')-C(1')-C(8')-C(9')	178.8(3)
C(2')-C(1')-C(8')-C(9')	66.6(4)
C(18')-C(1')-C(8')-C(9')	-56.7(4)
C(1')-C(8')-C(9')-C(10')	54.0(5)
C(8')-C(9')-C(10')-C(11')	-168.6(3)
C(8')-C(9')-C(10')-C(16'')	80.9(4)
C(8')-C(9')-C(10')-C(17')	-47.7(5)
C(16'')-C(10')-C(11')-C(12')	0.2(5)

C(17')-C(10')-C(11')-C(12')	120.6(4)
C(9')-C(10')-C(11')-C(12')	-118.3(4)
C(10')-C(11')-C(12')-C(12'')	-0.2(5)
C(11')-C(12')-C(12'')-C(16'')	0.1(5)
C(11')-C(12')-C(12'')-C(13')	179.3(4)
C(16'')-C(12'')-C(13')-C(14')	-0.9(6)
C(12')-C(12'')-C(13')-C(14')	179.9(4)
C(12'')-C(13')-C(14')-C(15')	0.1(7)
C(13')-C(14')-C(15')-C(16')	0.8(7)
C(14')-C(15')-C(16')-C(16'')	-0.8(6)
C(15')-C(16')-C(16'')-C(12'')	-0.1(6)
C(15')-C(16')-C(16'')-C(10')	-179.8(4)
C(13')-C(12'')-C(16'')-C(16')	1.0(6)
C(12')-C(12'')-C(16'')-C(16')	-179.7(4)
C(13')-C(12'')-C(16'')-C(10')	-179.3(4)
C(12')-C(12'')-C(16'')-C(10')	0.0(5)
C(11')-C(10')-C(16'')-C(16')	179.6(4)
C(17')-C(10')-C(16'')-C(16')	61.7(6)
C(9')-C(10')-C(16'')-C(16')	-65.3(6)
C(11')-C(10')-C(16'')-C(12'')	-0.1(4)
C(17')-C(10')-C(16'')-C(12'')	-118.0(4)
C(9')-C(10')-C(16'')-C(12'')	115.0(4)
C(11')-C(10')-C(17')-C(18')	167.4(3)
C(16'')-C(10')-C(17')-C(18')	-80.4(4)
C(9')-C(10')-C(17')-C(18')	47.7(5)
C(10')-C(17')-C(18')-C(1')	-53.8(5)
C(7A')-C(1')-C(18')-C(17')	-179.5(3)
C(2')-C(1')-C(18')-C(17')	-67.2(4)
C(8')-C(1')-C(18')-C(17')	56.4(4)

6.7 Dispiro[inden-1,1'-cyclohexan-4',1''-anti-inden] (136)



Kristall- und Strukturdaten

Summenformel	C ₂₂ H ₂₀	
Molekulargewicht	284.38	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoclin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimension	a = 6.2955(4) Å	α = 90°
	b = 17.6865(12) Å	β = 111.5850(10)°
	c = 7.2886(5) Å	γ = 90°
Volumen	754.64(9) Å ³	

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

C(1)-C(7A)	1.5191(14)
C(1)-C(2)	1.5194(14)
C(1)-C(9)#1	1.5451(14)
C(1)-C(8)	1.5480(14)
C(2)-C(3)	1.3408(15)
C(3)-C(3A)	1.4656(16)
C(3A)-C(4)	1.3936(15)
C(3A)-C(7A)	1.4064(15)
C(4)-C(5)	1.3916(17)

C(5)-C(6)	1.3916(17)
C(6)-C(7)	1.4009(15)
C(7)-C(7A)	1.3835(15)
C(8)-C(9)	1.5287(14)
C(7A)-C(1)-C(2)	101.11(8)
C(7A)-C(1)-C(9)#1	111.80(8)
C(2)-C(1)-C(9)#1	112.27(8)
C(7A)-C(1)-C(8)	110.90(8)
C(2)-C(1)-C(8)	111.26(8)
C(9)#1-C(1)-C(8)	109.33(8)
C(3)-C(2)-C(1)	111.71(9)
C(2)-C(3)-C(3A)	109.57(10)
C(4)-C(3A)-C(7A)	120.71(10)
C(4)-C(3A)-C(3)	131.47(10)
C(7A)-C(3A)-C(3)	107.82(9)
C(5)-C(4)-C(3A)	118.59(10)
C(6)-C(5)-C(4)	120.73(10)
C(5)-C(6)-C(7)	120.78(11)
C(7A)-C(7)-C(6)	118.71(10)
C(7)-C(7A)-C(3A)	120.48(10)
C(7)-C(7A)-C(1)	129.74(9)
C(3A)-C(7A)-C(1)	109.78(9)
C(9)-C(8)-C(1)	112.91(8)
C(8)-C(9)-C(1)#1	112.15(8)

Torsionswinkel [°]

C(7A)-C(1)-C(2)-C(3)	1.20(11)
C(9)#1-C(1)-C(2)-C(3)	120.50(10)
C(8)-C(1)-C(2)-C(3)	-116.60(10)
C(1)-C(2)-C(3)-C(3A)	-1.06(12)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(4)	-179.72(11)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(7A)	0.43(12)
C(7A)-C(3A)-C(4)-C(5)	0.49(16)

C(3)-C(3A)-C(4)-C(5)	-179.35(11)
C(3A)-C(4)-C(5)-C(6)	0.04(16)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.79(17)
C(5)-C(6)-C(7)-C(7A)	1.00(16)
C(6)-C(7)-C(7A)-C(3A)	-0.47(15)
C(6)-C(7)-C(7A)-C(1)	178.59(10)
C(4)-C(3A)-C(7A)-C(7)	-0.28(15)
C(3)-C(3A)-C(7A)-C(7)	179.60(9)
C(4)-C(3A)-C(7A)-C(1)	-179.51(9)
C(3)-C(3A)-C(7A)-C(1)	0.37(11)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(7)	179.96(10)
C(9)#1-C(1)-C(7A)-C(7)	60.32(14)
C(8)-C(1)-C(7A)-C(7)	-61.98(14)
C(2)-C(1)-C(7A)-C(3A)	-0.91(10)
C(9)#1-C(1)-C(7A)-C(3A)	-120.55(9)
C(8)-C(1)-C(7A)-C(3A)	117.16(9)
C(7A)-C(1)-C(8)-C(9)	178.12(8)
C(2)-C(1)-C(8)-C(9)	-70.17(11)
C(9)#1-C(1)-C(8)-C(9)	54.40(12)
C(1)-C(8)-C(9)-C(1)#1	-55.94(12)

Literaturverzeichnis

- [1] H. Hopf, *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 947-959; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 948-960.
- [2] H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, Kap.7, 10, 12, 14.
- [3] H. Hopf, *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 727-729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, 40, 705-707.
- [4] a) N. Tyutyulkov, *Pure & Appl. Chem.*, **1996**, 68, 345-352.
b) J. L. Segura, N. Martin, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3199-3246.
- [5] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, Jr., J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 948-949.
- [6] a) G. A. Agoston, *Colour Theory and its Application in Art and Design*, 2nd edition, Springer Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, **1979** und **1987**.
b) W. Müller, *Handbuch der Farbenchemie*, Landsberg am Lech, ecomed, **2000**.
c) R. M. Christie, *Colour Chemistry*, RSC Paperbacks, **2001**
- [7] M. Klessinger, W. Lüttke, *Tetrahedron* **1963**, 19, 315-319.
- [8] J. Grußdorf, *Diplomarbeit*, Göttingen, **1963**.
- [9] a) A. T. Blomquist, J. A. Verdol, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 81-83.
b) A. T. Blomquist, J. A. Verdol, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1806-1809.
c) W. J. Bailey, J. Economy, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1133-1136.
d) W. J. Bailey, C. H. Cunov, L. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 2787-2790.
- [10] Th. v. Fellenberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, 37, 3578-3581.
- [11] H. D. Martin, M. Eckert-Maksic, B. Mayer, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 833-835.
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1980**, 19, 807-808.
- [12] H. Hopf, H. Priebe, *Angew. Chem.*, **1984**, 94, 299-300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, 21, 286.
- [13] H. Hopf, H. Bader, H. Jäger, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1193-1198.
- [14] J. I. G. Cadogan, S. Craddock, S. Gillman, I. Gosney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 114-115.
- [15] K. Greiner, *Dissertation*, Erlangen, **1960**.
- [16] W. J. Bailey, N. A. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 27, 3088-3091.
- [17] L. K. Bee, J. W. Everett, P. J. Garratt, *Tetrahedron* **1977**, 33, 2143-2450.

- [18] C. A. Aufdermarsh, *J. Org. Chem.* **1964**, 24, 1994-1996.
- [19] a) L. Skattebøl, S. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4506-4513.
 b) W. R. Roth, M. Heiber, G. Erker, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 511-512;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1973**, 12, 504.
 c) W. Grimme, H. J. Rother, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 512-514;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1973**, 12, 505-507.
 d) W. R. Roth, B. P. Scholz, R. Breuckmann, K. Jelić, H. W. Lennartz, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1934-1946.
- [20] W. R. Roth, G. Erker, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 510-511; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 505-506.
- [21] W. R. Roth, G. Erker, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 505.
- [22] S. Fielder, D. D. Rowan, M. S. Sherburn, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4501-4503;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **2000**, 39, 4331-4333.
- [23] W. J. Bailey, N. A. Nielsen, *J. Org. Chem.* **1962**, 29, 1994-1996.
- [24] a) O. Tsuge, E. Wada, S. Kanemasa, *Chem. Lett.* **1983**, 239-242.
 b) O. Tsuge, E. Wada, S. Kanemasa, *Chem. Lett.* **1983**, 1525-1528.
- [25] A. D. Payne, A. C. Willis, M. S. Sherburn, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12188-12189.
- [26] W. J. Bailey, E. W. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1940-1942.
- [27] T. S. Chou, S. C. Hung, H. H. Tso, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3394-3399.
- [28] S. P. Bew, J. B. Sweeney, *Synthesis* **1994**, 7, 698.
- [29] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 504-519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 12, 508.
- [30] P. P. Fu, R. G. Harvey, *Chem. Rev.* **1978**, 78, 317-360.
- [31] W. Carruthers, *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford, **1990**.
- [32] M. Zander, *Polycyclische Aromaten*, Teubner Verlag, Stuttgart **1995**.
- [33] a) M. P. Cava, D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 1701-1705.
 b) M. P. Cava, A. A. Deana, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 6458-6460.
 c) K. Alder, M. Fremery, *Tetrahedron* **1961**, 14, 190-200.
 d) H. Nozaki, R. Noyori, *Tetrahedron* **1966**, 22, 2163-2166.
 e) J. Michl, K. L. Tseng, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2163-2166.
- [34] M. Mori, N. Keneta, N. Isono, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 6139-

- 6142.
- [35] D. Stephan, A. Gorgues, A. Le Coq, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 5649-5652.
- [36] S. Chew, R. J. Ferrier, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1984**, 911.
- [37] A. K. Ghosh, J. F. Kincais, M. G. Haske, *Synthesis*, **1997**, 541-544.
- [38] L. Alcaraz, J. J. Harnett, C. Mioskowski, J. P. Martelli, T. L. Grall, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 5449-5452.
- [39] a) D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4155-4156.
 b) D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7277-7287
 c) S. D. Meyer, S. L. Schreiber, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 7549-7552.
 d) M. Frigerio, M. Santagostino, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8019-
 e) J. Mancuso, S.-L. Huang, D. Swern, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2480-2482.
 f) J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* **1981**, 113, 165-185.
 g) T. T. Tidwell, *Synthesis* **1990**, 855-870.
- [40] J.-L. Gras, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 24, 2111-2114.
- [41] G. Kinast, L. F. Tietze, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 261.
- [42] H. E. Ensley, D. Balakrishnan, C. Hogan, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1625-1628.
- [43] a) J. E. McMurry, M. P. Flemming, *J. A. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4708-4709.
 b) S. Tyrlik, I. Wochlowicz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2147-2148
 c) T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1041-1044
- [44] A. Fürstner, *Active metals: preparations, characterisation, applications*, VCH-Weinheim, New York, Basel **1995**.
- [46] P. Baierweck, U. Simmross, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 2195-2200.
- [47] J. M. J. Williams, *Preparation of Alkenes: A Practical Approach*, Oxford University Press, **1996**.
- [47] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Verlag, Stuttgart **1993**.
- [48] a) R. A. Jackson, C. J. Rhodes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1993**, 1, 53-57.
 b) T. L. Gilchrist, C. W. Rees, D. Tuddenham, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1981**, 1, 3214-3200.
 c) M. Bietti, O. Lanzalunga, M. Salamone, *J. Org. Chem.* **2005**, 4, 1417-1422.
- [49] H. F. Ye, G. Drive, D. Dehareng, F. Heymans, J. J. Godfroid, *Bioorg. Med. Chem.* **2000**, 8, 1861-1870.
- [50] J. C. M. M. Koppes, H. Cerfontain, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, 107, 549-562.
- [51] Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften **1986**.

- [52] L.F. Cannizzo, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 2386-2387.
- [53] K. J. Shea, G. J. Stoddart, W. P. England, C. D. Haffner, *J. Am. Chem.* **1992**, 114, 2635-2643
- [54] E. Marechal, A. Lepert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 2954-2961.
- [55] L. Resconi, F. Piemontesi, I. Camurati, D. Balboni, *Organometallics* **1996**, 15, 5046-5056.
- [56] a) F. Wild, M. Wasiucionek, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 288, 63-67.
b) S. Collins, B. Kuntz, N. Taylor, D. Ward, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 342, 21-29.
- [57] H. G. Alt, M. Jung, G. Kehr, *J. Organometall. Chem.* **1998**, 562, 153-181.
- [58] C. D. Czogolla, F. Boberg, *Phosphorus Sulfur*, **1987**, 33, 83-86.
- [59] B. Gómez-Lor, Ö. de Frutos, P. A. Ceballos, T. Granier, A. M. Echavarren, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2107-2114.
- [60] M. Miaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483.
- [61] P. A. Aristoff, C. Nelson, *Organic Preparations and Procedures International* **1983**, 15, 149-152.
- [62] P. Berthelot, C. Vaccher, M. Devergnies, N. Floquet, M. Debaert, *J. Heterocyclic. Chem.* **1988**, 25, 1525-1529.
- [63] B. S. Kirkiacharian, P. G. Koutsourakis, *Synthesis* **1990**, 815-816.